

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-001953

(43)Date of publication of application : 08.01.2003

(51)Int.Cl.

B41M 5/40  
B41J 2/22  
B41M 5/26  
B41M 5/30  
G09D 11/00  
// G09B 23/00  
G09B 57/00

(21)Application number : 2001-192691

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 26.06.2001

(72)Inventor : OTA TOMOHISA  
KONUMA TARO  
MAEJIMA KATSUMI  
MAEHASHI TATSUICHI

## (54) LASER THERMAL TRANSFER RECORDING MATERIAL AND METHOD FOR RECORDING IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a colorproof for accurately reproducing a color of a printed matter with a high sensitivity without image fault, an image dirt, a deviation or the like of a hue due to a breakage of a photothermal conversion layer.

SOLUTION: A laser thermal transfer recording material comprises at least the photothermal conversion layer, a metal vapor deposited layer and an ink layer sequentially laminated in this order on a support. A laser thermal transfer recording material comprises at least the metal vapor deposited layer, the photothermal conversion layer and the ink layer laminated in this order on the support. A method for recording the image comprises the steps of superposing the ink layer side of the laser recording material and an image receiving layer side of an image receiving film formed by providing at least the image receiving layer on the support, then irradiating with a laser beam behind the recording material, transferring the ink layer in an image-like state to the film, and retransferring the image to a final base.

*Creed document 4**(54)*

[Claim(s)]

[Claim 1] A laser thermal transfer recording material which laminates a light-and-heat conversion layer, a metal deposition layer, and an ink layer at least on a base material at this order, and is characterized by things.

[Claim 2] The laser thermal transfer recording material according to claim 1, wherein light transmittance in an exposure wavelength of a light-and-heat conversion layer is 5 to 50% and absorbances per micrometer in thickness of this light-and-heat conversion layer are 1.0-3.0.

[Claim 3] The laser thermal transfer recording material according to claim 1, wherein light transmittance in an exposure wavelength of a metal deposition layer is 1 to 40%.

[Claim 4] The laser thermal transfer recording material according to claim 1 containing a substance which absorbs a laser beam of an exposure wavelength and is changed into heat into an ink layer so that an absorbance per micrometer in thickness of this ink layer may become 2.0 or more.

[Claim 5] The laser thermal transfer recording material according to claim 4, wherein light transmittance in an exposure wavelength of a light-and-heat conversion layer is 20 to 60% and absorbances per micrometer in thickness of this light-and-heat conversion layer are 1.0-3.0.

[Claim 6] The laser thermal transfer recording material according to claim 4 or 5, wherein light transmittance in an exposure wavelength of a metal deposition layer is 5 to 50%.

[Claim 7] A laser thermal transfer recording material of Claims 1-6, wherein a metal deposition layer is a refractory metal given in any 1 paragraph.

[Claim 8] A laser thermal transfer recording material of Claims 1-6, wherein metal used for a metal deposition layer is at least one sort chosen from aluminum, chromium, nickel, silver, and copper given in any 1 paragraph.

[Claim 9] A laser thermal transfer recording material which laminates a metal deposition layer, a light-and-heat conversion layer, and an ink layer at least on a base material at this order, and is characterized by things.

[Claim 10] The laser thermal transfer recording material according to claim 9, wherein light transmittance in an exposure wavelength of a metal deposition layer is 5 to 80%.

[Claim 11] The laser thermal transfer recording material according to claim 10, wherein light transmittance in an exposure wavelength of a metal deposition layer is 10 to 60%.

[Claim 12] The laser thermal transfer recording material according to claim 9, 10, or 11, wherein light transmittance in an exposure wavelength of a light-and-heat conversion layer is 30% or less and an absorbance per micrometer in thickness of this light-and-heat conversion layer is 3.0 or more.

[Claim 13] The laser thermal transfer recording material according to claim 9 containing a substance which absorbs a laser beam of an exposure wavelength and is changed into heat into an ink layer so that an absorbance per micrometer in thickness of this ink layer may become 2.0 or more.

[Claim 14] The laser thermal transfer recording material according to claim 13, wherein light transmittance in an exposure wavelength of a metal deposition layer is 5 to 80%.

[Claim 15] The laser thermal transfer recording material according to claim 14.

wherein light transmittance in an exposure wavelength of a metal deposition layer is 20 to 70%.

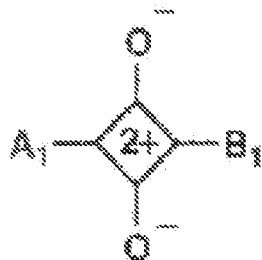
[Claim 16]The laser thermal transfer recording material according to claim 9, 10, or 11, wherein light transmittance in an exposure wavelength of a light-and-heat conversion layer is 5 to 50% and an absorbance per micrometer in thickness of this light-and-heat conversion layer is 3.0 or more.

[Claim 17]A laser thermal transfer recording material of Claims 9-16 being at least one sort as which metal used for a metal deposition layer is chosen from nickel and chromium given in any 1 paragraph.

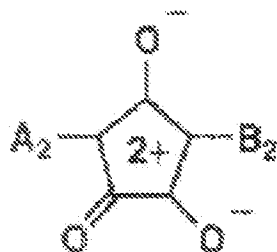
[Claim 18]A laser thermal transfer recording material of Claims 1-17, wherein a light-and-heat conversion layer contains at least one sort of compounds expressed with following general formula (1) ~ (4) given in any 1 paragraph.

[Formula 1]

一般式(1)



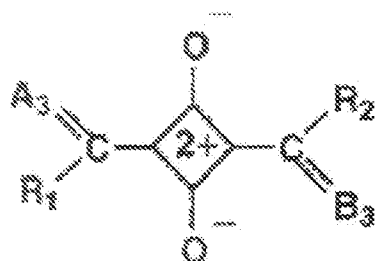
一般式(2)



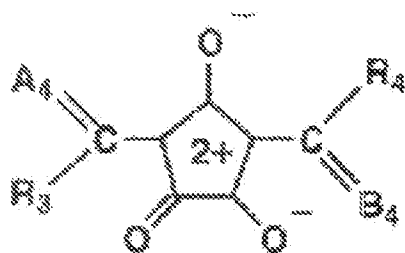
[A<sub>1</sub> and B<sub>1</sub> express the substituent except a naphthalene group respectively among a formula, and A<sub>2</sub> and B<sub>2</sub> express a substituent. ]

[Formula 2]

一般式(3)



一般式(4)

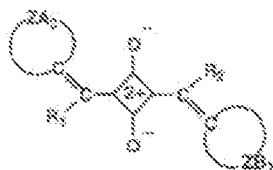


[R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> express a hydrogen atom or an alkyl group respectively among a formula. A<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, and 180 degrees B<sub>4</sub> express the original basis and the basis which can completely lap, when it rotates around the axis on a general formula centering on the line which ties a joint and this carbon atom with the carbon atom shown by C. However, total of the hydroxyl which A<sub>3</sub> and B<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, and B<sub>4</sub> have is 0 or 1. ]

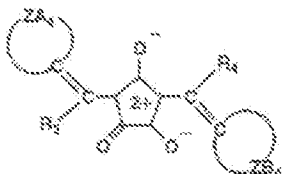
[Claim 19]The laser thermal transfer recording material according to claim 18, wherein a compound expressed with a general formula (3) or a general formula (4) is expressed with a following general formula (5) or a general formula (6).

[Formula 5]

一般式(5)



一般式(6)



[R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub> express a hydrogen atom or an alkyl group respectively among a formula. ZA<sub>1</sub>, ZB<sub>1</sub>, ZA<sub>2</sub>, and ZB<sub>2</sub> express an atomic group respectively required to build 6 member heterocycle with a carbon atom. ]

[Claim 20]A light-and-heat conversion layer Thio pyrylium squalilium dye, a thio pyrylium crocodile NIUMU color, Pyrylium squalilium dye, a pyrylium crocodile NIUMU color, seleno pyrylium squalilium dye, A laser thermal transfer recording material of Claims 1-17 containing at least one sort chosen from a seleno pyrylium crocodile NIUMU color, telluro pyrylium squalilium dye, and a telluro pyrylium crocodile NIUMU color given in any 1 paragraph.

[Claim 21]Thio pyrylium squalilium dye, a thio pyrylium crocodile NIUMU color, Pyrylium squalilium dye, a pyrylium crocodile NIUMU color, seleno pyrylium squalilium dye, The laser thermal transfer recording material according to claim 20, wherein a seleno pyrylium crocodile NIUMU color, telluro pyrylium squalilium dye, and a telluro pyrylium crocodile NIUMU color are the compounds which have a core shown with a following general formula (7).

[Formula 4]

一般式(7)

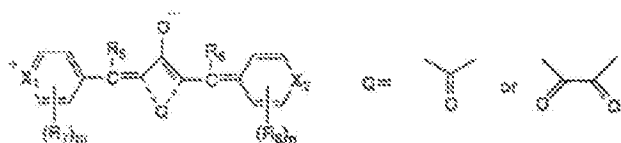


[X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> express an oxygen atom, a sulfur atom, a selenium atom, or a tellurium atom respectively among a formula, and R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> express a hydrogen atom or an alkyl group respectively. ]

[Claim 22]Thio pyrylium squalilium dye, a thio pyrylium crocodile NIUMU color, Pyrylium squalilium dye, a pyrylium crocodile NIUMU color, seleno pyrylium squalilium dye, The laser thermal transfer recording material according to claim 20 or 21, wherein a seleno pyrylium crocodile NIUMU color, telluro pyrylium squalilium dye, and a telluro pyrylium crocodile NIUMU color are expressed with a following general formula (8).

[Formula 5]

一般式(8)

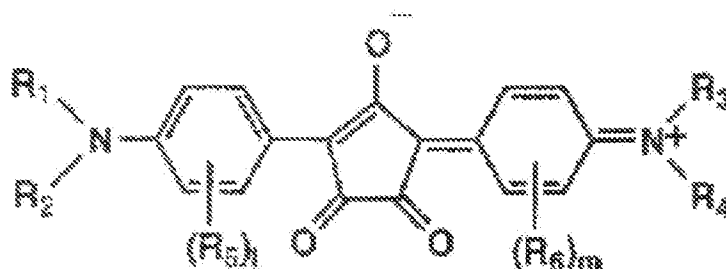


[X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> express an oxygen atom, a sulfur atom, a selenium atom, or a tellurium atom respectively among a formula, and R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> express a hydrogen atom or an alkyl group respectively. R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> express a univalent basis respectively, it may combine with each other and two or more R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> may form a ring. m and n express the integer of 0-4 respectively.]

[Claim 23] A laser thermal transfer recording material, wherein a compound of Claims 18-22 given in any 1 paragraph is a compound expressed by a following general formula (9).

[Formula 6]

一般式(9)



[Among a formula, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> express respectively the alkyl group which has not replaced acidic substituent, and R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> express a univalent substituent respectively. l and m express the integer of 0-4 respectively.]

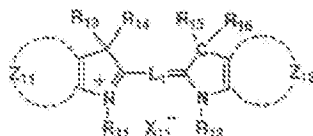
[Claim 24] A laser thermal transfer recording material of Claims 1-17 given in any 1 paragraph characterized by the following.

A compound by which a light-and-heat conversion layer is expressed with the following general formula (10) or (11).

And more than 50 mass % of a binder which forms this light-and-heat conversion layer is polyimide resin.

[Formula 7]

一般式(10)

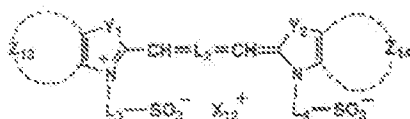


[Z<sub>11</sub> and Z<sub>12</sub> express the atomic group for forming an aromatic ring or a complex aromatic ring respectively among a formula, and R<sub>11</sub> and R<sub>12</sub> express an alkyl group, an alkenyl group, or an aryl group respectively. Either [ at least ] R<sub>11</sub> or R<sub>12</sub> may combine with L<sub>1</sub>, and it may form a ring. R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, and R<sub>16</sub> express a

low-grade alkyl group respectively, and  $L_1$  expresses a trivalent connecting group.  $X_{11}^-$  expresses negative ion. ]

[Formula 6]

—式(11)



[ $Z_{12}$  and  $Z_{14}$  express the atomic group for forming an aromatic ring or a complex aromatic ring respectively among a formula,  $Y_1$  and  $Y_2$  express  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-Se-$ ,  $-N(R_{11})-$ ,  $-C(R_{12})-$  ( $R_{12}$ ), or  $-C(R_{12})=C(R_{11})-$  respectively,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  and  $R_{13}$  express an alkyl group, an alkenyl group, or an aryl group respectively,  $R_{20}$  and  $R_{21}$  express a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, an aryloxy group, a carboxyl group, an acyl group, the acylamino group, a carbamoyl group, a sulfamoyl group, or a sulfonamide group respectively,  $L_2$  expresses the trivalent connecting group which five pieces or seven methine groups connected by the conjugate double bond,  $L_1$  and  $L_3$  express a divalent connecting group respectively, and  $X_{12}^+$  expresses a positive ion. ]

[Claim 25]The ink layer side of a laser thermal transfer recording material of Claims 1-24 given in any 1 paragraph, A method for recording image irradiating with a laser beam from the back of this recording material, transferring an ink layer in the picture at a television film, and carrying out re transfer of this picture to the last substrate after piling up the image receiving layer side of a television film which provides an image receiving layer at least on a base material.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the laser thermal transfer recording material which acquires the picture which was suitable for a transfer picture, especially color proofs by laser exposure.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, in connection with the image formation art from digital data having spread, the needs of the direct digital color proof (DDCP) are growing in the field of printing especially. Reproducing the color of printed matter correctly is called for, and it can ask for the output in the paper type and thickness of paper used for actual printing. The dry-type-recording method using high output light sources, such as laser, is spreading as a recording method in case a high resolution output is required among this DDCP.

[0003]As a recording material used for the method for recording image using a laser beam, The light-and-heat conversion layer which absorbs a laser beam and generates heat on a base material, and a thermally fusible wax, The ink layer which comprises the paints which it comes to distribute in ingredients, such as a binder, The sublimability coloring matter transfer film which has a light-and-heat conversion layer which absorbs a laser beam and generates heat on the thermofusion transfer film which it has in this order, or a base material, and an ink layer which comprises the sublimability coloring matter distributed in a binder in this order is known.

[0004]In the method for recording image using these recording materials. The ink layer corresponding to the field produces sublimation of thermofusion or sublimability coloring matter, it is transferred on the television film contacted on the transfer film by the heat generated in the light-and-heat conversion layer of the field which received the exposure of the laser beam, and a transfer picture is formed on a television film of it.

[0005]The hot printing film where the light-and-heat conversion layer containing light-and-heat conversion material, the interlayer, and the ink layer containing a color material were provided on the base material in recent years at this order. The method for recording image using what is called "ablation" is also developed using the television film besides contacted (JP,H6-219052,A etc.). This method for recording image is a way evaporate, and the junction power between an ink layer and an interlayer becomes weaker, and some interlayers use a solution and the phenomenon in which an ink layer is transferred by the television film, by generation of heat of the light-and-heat conversion layer which received the exposure of the laser beam.

[0006]Generally the light-and-heat conversion layer of said hot printing film comprises a binder and light-and-heat conversion material (color materials which can absorb a laser beam, such as a color or paints) currently distributed by this. As an example of an absorbable color material, a laser beam Black pigments, such as carbon black, Coloring matter, such as organic metallic compounds, such as organic dye, such as paints which have absorption or cyanine dye, and an anthraquinone pigment, or a dithiol nickel complex, is used for a visible - near-infrared region like phthalocyanine.

[0007]However, in the aforementioned method for recording image, by generation of heat of the light-and-heat conversion layer which received the exposure of the laser beam, an interlayer's light-and-heat conversion layer and/or own



destruction takes place, and it happens easily that a part of both layers transfer on a television film with an ink layer. Thereby, an image defect, image soil, color turbidity (gap of hue), etc. occurred, and there was a problem of it becoming impossible to reproduce correctly the color of the printed matter made into the purpose.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention does not have a gap of a light-and-heat conversion layer and/or the image defect by an interlayer's own destruction, image soil, and hue etc., and there is in providing the direct digital color proof which reproduces the color of printed matter correctly by high sensitivity.

[0009]

[Means for Solving the Problem]The purpose of this invention is attained by the following composition.

[0010](1) A laser thermal transfer recording material which laminates a light-and-heat conversion layer, a metal deposition layer, and an ink layer at least on a base material at this order.

[0011](2) A laser thermal transfer recording material given [ given light transmittance in an exposure wavelength of a light-and-heat conversion layer is 5 to 50% ] in (1) paragraph given absorbances per micrometer in thickness of this light-and-heat conversion layer are 1.0-3.0.

[0012](3) A laser thermal transfer recording material given in (1) paragraph given light transmittance in an exposure wavelength of a metal deposition layer is 1 to 40%.

[0013](4) A laser thermal transfer recording material given in (1) paragraph which contains a substance which absorbs a laser beam of an exposure wavelength and is changed into heat into an ink layer so that an absorbance per micrometer in thickness of this ink layer may become 2.0 or more.

[0014](5) A laser thermal transfer recording material given [ given light transmittance in an exposure wavelength of a light-and-heat conversion layer is 20 to 80% ] in (4) paragraphs given absorbances per micrometer in thickness of this light-and-heat conversion layer are 1.0-3.0.

[0015](6) A laser thermal transfer recording material (4) or given in (5) paragraphs whose light transmittance in an exposure wavelength of a metal deposition layer is 5 to 50%.

[0016](7) A laser thermal transfer recording material of (1) - (6) whose metal deposition layer is a refractory metal given in any 1 paragraph.

[0017](8) A laser thermal transfer recording material of (1) - (6) whose metal used for a metal deposition layer is at least one sort chosen from aluminum, chromium, nickel, silver, and copper given in any 1 paragraph.

[0018](9) A laser thermal transfer recording material which laminates a metal deposition layer, a light-and-heat conversion layer, and an ink layer at least on a base material at this order.

[0019](10) A laser thermal transfer recording material given in (9) paragraphs given light transmittance in an exposure wavelength of a metal deposition layer is 5 to 60%.

[0020](11) A laser thermal transfer recording material given in (10) paragraphs given light transmittance in an exposure wavelength of a metal deposition layer is 10 to 60%.

[0021](12) A laser thermal transfer recording material (9), (10), or given in

(11) paragraphs whose light transmittance in an exposure wavelength of a light-and-heat conversion layer is 30% or less and whose absorbance per micrometer in thickness of this light-and-heat conversion layer is 3.0 or more.

[0022](13) A laser thermal transfer recording material given in (9) paragraphs which contains a substance which absorbs a laser beam of an exposure wavelength and is changed into heat into an ink layer so that an absorbance per micrometer in thickness of this ink layer may become 2.0 or more.

[0023](14) A laser thermal transfer recording material given in (13) paragraphs given light transmittance in an exposure wavelength of a metal deposition layer is 5 to 80%.

[0024](15) A laser thermal transfer recording material given in (14) paragraphs given light transmittance in an exposure wavelength of a metal deposition layer is 20 to 70%.

[0025](16) A laser thermal transfer recording material (9), (10), or given in (11) paragraphs whose light transmittance in an exposure wavelength of a light-and-heat conversion layer is 5 to 50% and whose absorbance per micrometer in thickness of this light-and-heat conversion layer is 3.0 or more.

[0026](17) A laser thermal transfer recording material of (9) ~ (16) which is at least one sort as which metal used for a metal deposition layer is chosen from nickel and chromium given in any 1 paragraph.

[0027](18) A laser thermal transfer recording material of (1) ~ (17) given in any 1 paragraph in which a light-and-heat conversion layer contains at least one sort of compounds ("\*\* 1", "\*\* 2") expressed with following general formula (1) ~ (4).

[0028](19) a general formula -- (--- three ---) --- or -- a general formula --- (--- four ---) --- expressing --- having --- a compound -- a following general formula --- (--- five ---) --- or --- a general formula --- (--- six ---) --- (--- \*\* --- three --- " ---) --- expressing --- having --- (--- 18 ---) --- a paragraph -- a description --- a laser thermal transfer recording material .

[0029](20) Thio pyrylium squalilium dye, a thio pyrylium crocodile NIUMU color, Pyrylium squalilium dye, a pyrylium crocodile NIUMU color, seleno pyrylium squalilium dye, A laser thermal transfer recording material of (1) ~ (17) containing at least one sort chosen from a seleno pyrylium crocodile NIUMU color, telluro pyrylium squalilium dye, and a telluro pyrylium crocodile NIUMU color given in any 1 paragraph.

[0030](21) Thio pyrylium squalilium dye, a thio pyrylium crocodile NIUMU color, Pyrylium squalilium dye, a pyrylium crocodile NIUMU color, seleno pyrylium squalilium dye, A laser thermal transfer recording material given in (20) paragraphs a seleno pyrylium crocodile NIUMU color, telluro pyrylium squalilium dye, and a given telluro pyrylium crocodile NIUMU color are the compounds which have the core ("\*\* 4") shown with a following general formula (7).

[0031](22) Thio pyrylium squalilium dye, a thio pyrylium crocodile NIUMU color, Pyrylium squalilium dye, a pyrylium crocodile NIUMU color, seleno pyrylium squalilium dye, A laser thermal transfer recording material (20) or given in (21) paragraphs by which a seleno pyrylium crocodile NIUMU color, telluro pyrylium squalilium dye, and a telluro pyrylium crocodile NIUMU color are expressed with a following general formula (8) and ("\*\* 5").

[0032](23) Laser thermal transfer recording material whose compound of (18) ~ (22) given in any 1 paragraph is a compound ("\*\* 6") expressed by a following general formula (9).

[0033](24) A laser thermal transfer recording material of (1) - (17) more than whose 50 mass % of a binder which contains a compound ("\*\* 7", "\*\* 8") by which a light-and-heat conversion layer is expressed with the following general formula (10) or (11), and forms this light-and-heat conversion layer is polyimide resin given in any 1 paragraph.

[0034](25) Ink layer side of a laser thermal transfer recording material of (1) - (24) given in any 1 paragraph. A method for recording image which irradiates with a laser beam from the back of this recording material, transfers an ink layer in the picture at a television film, and carries out re transfer of this picture to the last substrate after piling up the image receiving layer side of a television film which provides an image receiving layer at least on a base material.

[0035]Hereafter, this invention is explained more to details. The feature of a laser thermal transfer recording material of this invention is in composition which laminated \*\* light-and-heat conversion layer, a metal deposition layer, and an ink layer in this order and for which it laminated lamination or \*\* metal deposition layer, a light-and-heat conversion layer, and an ink layer at least on a base material at this order. First of all, a light-and-heat conversion layer, a metal deposition layer, an ink layer, and a base material are explained in full detail one by one.

[0036](Light-and-heat conversion layer) A light-and-heat conversion layer is a layer which has a light-and-heat conversion function. Although it is indispensable to contain light-and-heat conversion material at least as for a light-and-heat conversion layer of this invention, a binder and an additive agent other than these may also be included. Light-and-heat conversion material means a substance which absorbs visible light - a near infrared and is efficiently changed into heat.

[0037]Light-and-heat conversion material used by this invention is suitably chosen by lamination of a light-and-heat conversion layer. That is, when a layer containing light-and-heat conversion material is painted on a metal deposition layer, it is preferred to use Claim 18 and a compound indicated to 20. However, it is not this limitation when a direction of a metal deposition layer is in the upper layer.

[0038]Specifically, carbon black, graphite and a black metallic oxide, and metallic sulfide are mentioned. For example, they are aluminum, tin, chromium, nickel, titanium, cobalt, zinc, iron, lead, manganese, copper and an oxide of those mixtures, and a sulfide. A cyanine system, a poly methine system, an AZURENIUMU system, a SUKUWARIUMU system, Organic compounds, such as a thio pyrylium system, a naphthoquinone system, and an anthraquinone pigment, An organometallic complex of a phthalocyanine system, azo, and a thioamide series, etc. are used suitably. Specifically JP,63-139191,A, 64-23547, JP,81-169883,A, 1-286750, 1-293342, 2-2074, 3-26593, 3-30991, 3-34891, 3-36093, 3-36094, 3-36095, 3-42281, 3-97589, 3-103475, 4-153086, 4-208496, Light-and-heat conversion material of a description is mentioned to a compound indicated to 5-286257, 5-338358, 6-255271, etc., JP,H11-334230,A and 11-334231, JP,2000-1055,A, Tokuganhe11-292452, etc. These can be used combining one sort or two sorts or more.

[0039]A desirable thing has a compound shown especially as light-and-heat conversion material by said general formula (1) - (9) and the general formula (10) and (11). The former is a color which has a squarylium core (1-cyclobutene

2-hydroxy-4-one structure) or a crocodile NIUMU core (1-cyclopentene 2-hydroxy-4,5-dione structure), and the latter is an India resin system and Tori, or tetracarboyanine system coloring matter. Hereafter, these are explained in full detail.

[0040]First, a color expressed with a general formula (1) and a general formula (2) is described. In a general formula (1), although  $A_1$  and  $B_1$  express a substituent except a naphthalene group, and an alkyl group, an alkenyl group, a cycloalkyl group, a phenyl group, and a heterocycle group are expressed as an example of  $A_1$  and  $B_1$ , they are an alkenyl group, a phenyl group, and a heterocycle group preferably. It is an alkenyl group especially preferably.

[0041]In a general formula (2), although  $A_2$  and  $B_2$  express a substituent, and an alkyl group, an alkenyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, and a heterocycle group are expressed as an example of  $A_2$  and  $B_2$ , they are an alkenyl group, an aryl group, and a heterocycle group preferably. It is an alkenyl group especially preferably.

[0042]Next, a color expressed with a general formula (3) and a general formula (4) is described. In a general formula (3) and a general formula (4),  $A_3$ ,  $B_3$ ,  $A_4$ , and 180 degrees  $B_4$  express the original basis and a basis which can completely lap, when it rotates around the axis on a general formula centering on a line which ties a joint and this carbon atom with a carbon atom shown by C, but, 6 membered-ring group of a monocycle which satisfies requirements is preferred. Although total of hydroxyl which  $A_3$  and  $B_3$ ,  $A_4$ , and  $B_4$  have is 0 or 1, it is 0 each preferably.

[0043]Next, a color expressed with a general formula (5) and a general formula (6) is described. Among a general formula (5) and a general formula (6), although  $ZA_5$ ,  $ZB_5$ ,  $ZA_6$ , and  $ZB_6$  express an atomic group required to build heterocycle of 6 members with a carbon atom, it is preferred that it is complex 6 membered-ring of a monocycle which contains one hetero atom in endocyclic as this heterocycle. As a hetero atom, a nitrogen atom and a sulfur atom are preferred.

[0044]In this invention, thio pyrylium squalilium dye, a thio pyrylium crocodile NIUMU color, Pyrylium squalilium dye or a pyrylium crocodile NIUMU color, seleno pyrylium squalilium dye, A seleno pyrylium crocodile NIUMU color, telluro pyrylium squalilium dye, and a telluro pyrylium crocodile NIUMU color are compounds which have a thio pyrylium core, a pyrylium core and a squarylium core, a crocodile NIUMU core, a seleno pyrylium core, and a telluro pyrylium core. A compound which has a squarylium core is a compound which has 1-cyclobutene 2-hydroxy-4-one in molecular structure, and a compound which has a crocodile NIUMU core is a compound which has 1-cyclopentene 2-hydroxy-4,5-dione in molecular structure. Here, hydroxyl may dissociate.

[0045]A general formula (7) of this invention may show only a mother nucleus of a color, and may have arbitrary substituents.

[0046]In a general formula (8) of this invention,  $R_1$  and  $R_2$  express a univalent substituent respectively, although there is no restriction in particular as a univalent substituent -- an alkyl group (methyl and ethyl,) i-propyl, t-butyl, methoxy ethyl, methoxy ethoxyethyl, It is preferred that they are aryl groups (phenyl, 4-chlorophenyl, 2,6-dimethylphenyl, etc.), such as 2-ethylhexyl, 2-hexyldecyl, and benzyl, it is more preferred that it is an alkyl group, and it is preferred that it is especially t-butyl group.  $R_1$  and  $R_2$  may form a ring jointly. Respectively, m and n express an integer of 0-4, and it is preferred

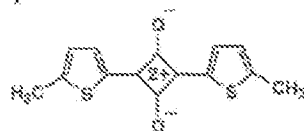
that it is two or less.

[0047] Although a color shown by general formula [ of this invention ] (1) - (8) below is illustrated, this invention is not limited to these colors.

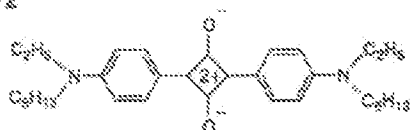
[0048]

[Formula 9]

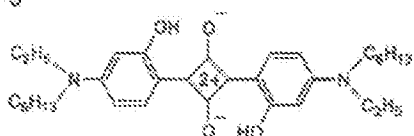
(1)-1



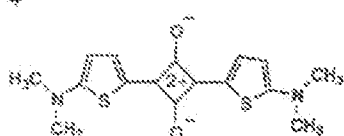
(1)-2



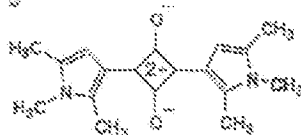
(1)-3



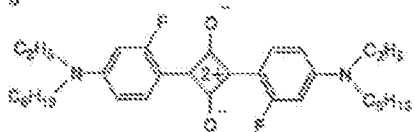
(1)-4



(1)-5



(1)-6



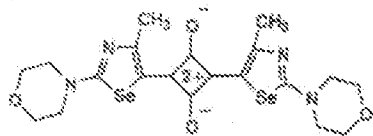
(1)-7



[0049]

[Formula 10]

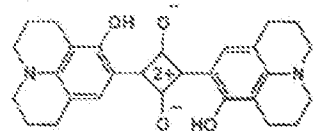
(I)-8



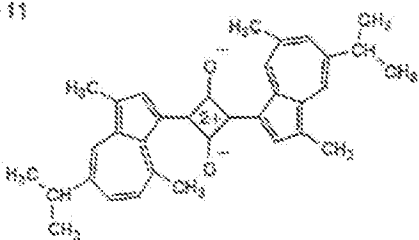
(I)-9



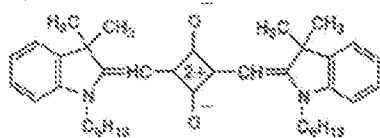
(I)-10



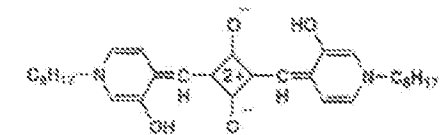
(I)-11



(I)-12



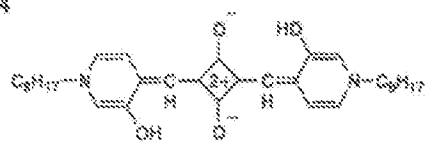
(I)-13



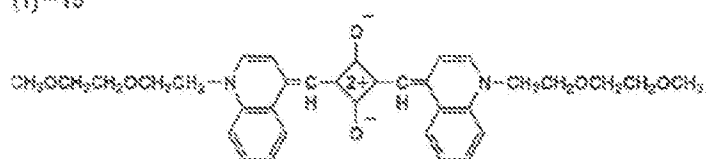
[0050]

[Formula 11]

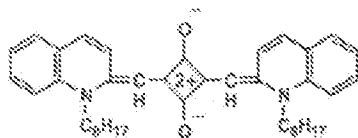
(1)-14



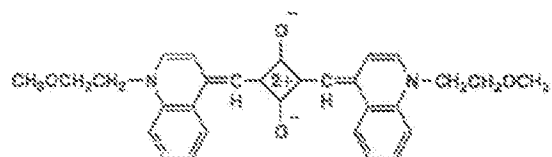
(1)-15



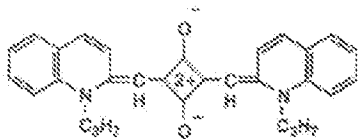
(1)-16



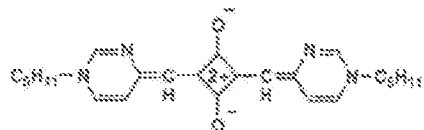
(1)-17



(1)-18



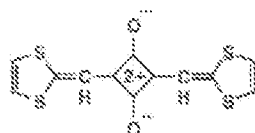
(1)-19



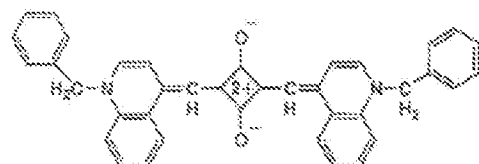
[0051]

[Formula 12]

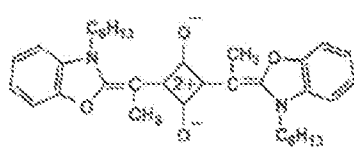
(1)-20



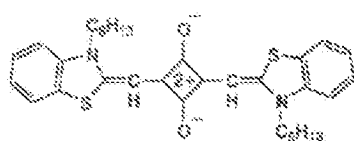
(1)-21



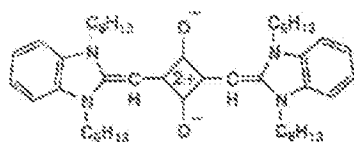
(1)-22



(1)-23



(1)-24



[0052]

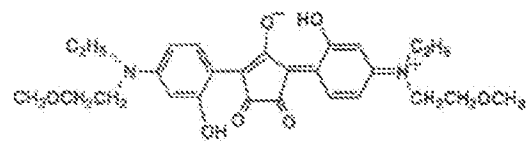
[Formula 13]



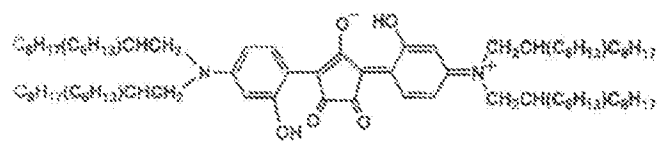
(2)-1



(2)-2



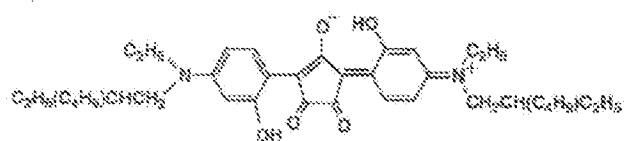
(2)-3



(2)-4



(2)-5



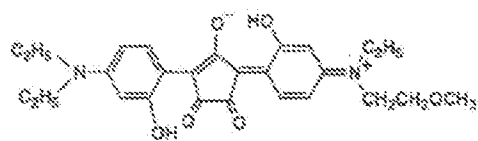
[0053]

[Formula 14]

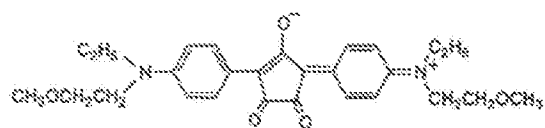
(2)-6



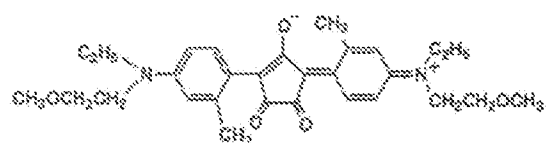
(2)-7



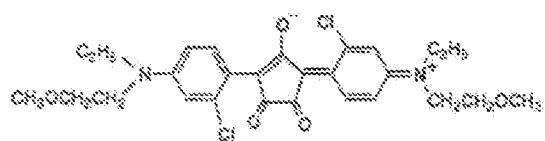
(2)-8



(2)-9



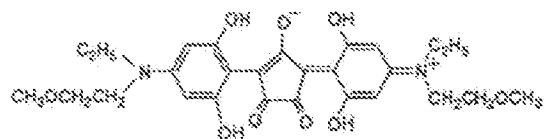
(2)-10



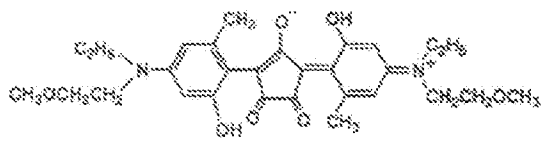
[0054]

[Formula 15]

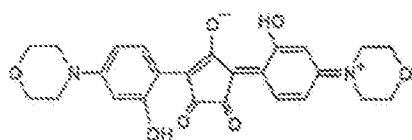
(2)-11



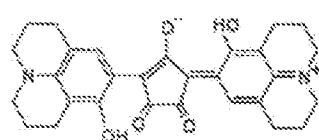
(2)-12



(2)-13



(2)-14



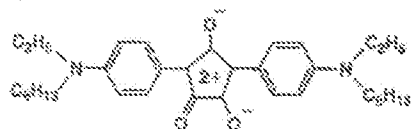
[0055]

[Formula 16]

(2)-15



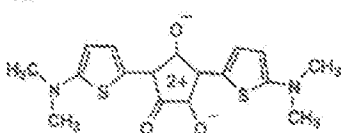
(2)-16



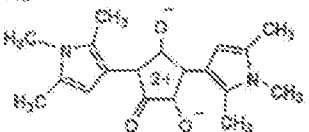
(2)-17



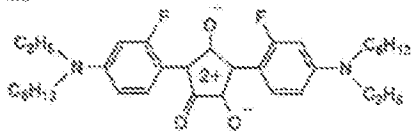
(2)-18



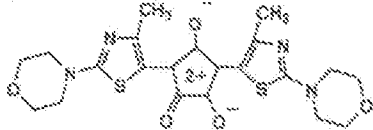
(2)-19



(2)-20



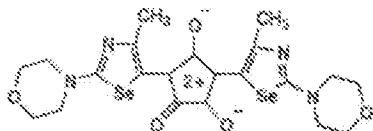
(2)-21



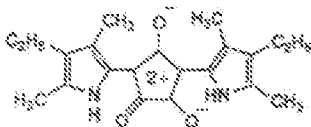
[0056]

[Formula 17]

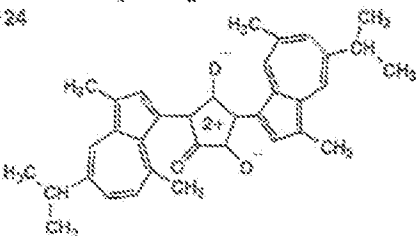
(2)-22



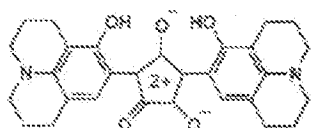
(2)-23



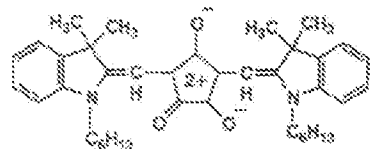
(2)-24



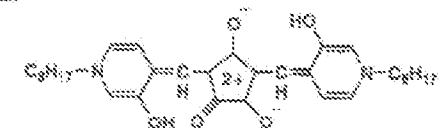
(2)-25



(2)-26



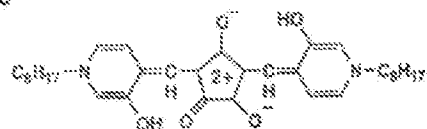
(2)-27



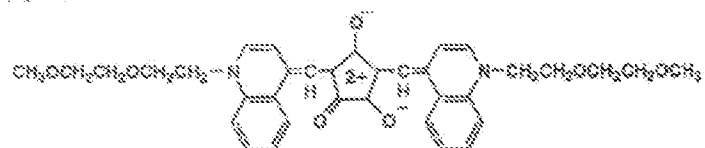
[0057]

[Formula 18]

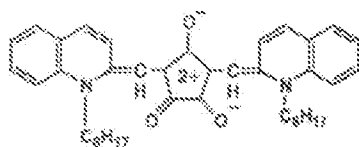
(2)-28



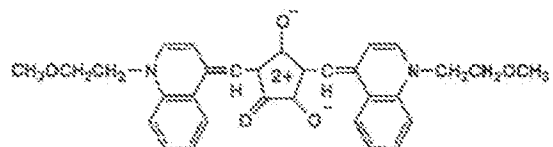
(2)-29



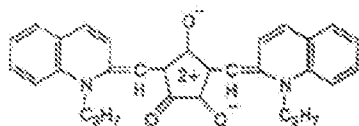
(2)-30



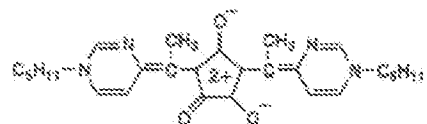
(2)-31



(2)-32



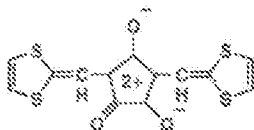
(2)-33



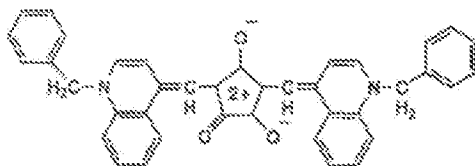
[0058]

[Formula 19]

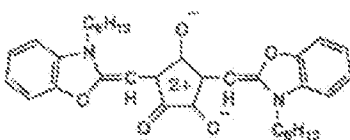
(2)-34



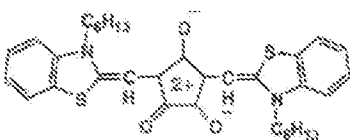
(2)-35



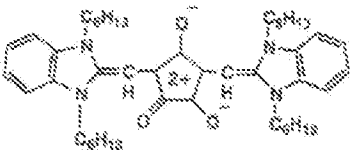
(2)-36



(2)-37



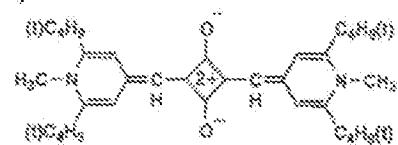
(2)-38



[0059]

[Formula 20]

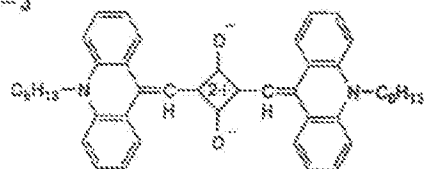
(3, 5)-1



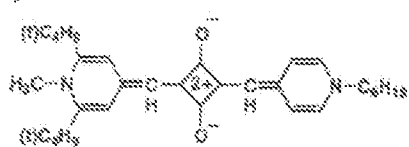
(3, 5)-2



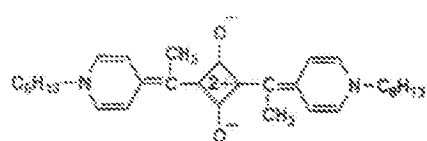
(3, 5)-3



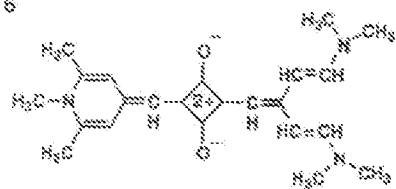
(3, 5)-4



(3, 5)-5



(3, 5)-6

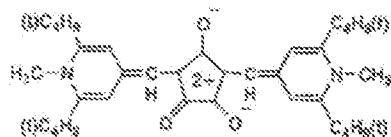


[0060]

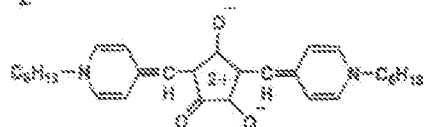
[Formula 21]



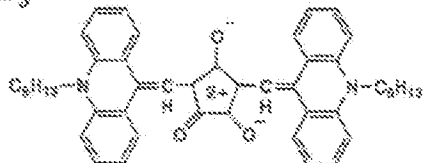
(4, 6)-1



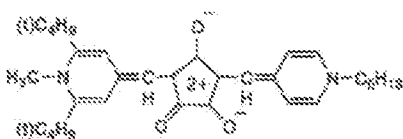
(4, 6)-2



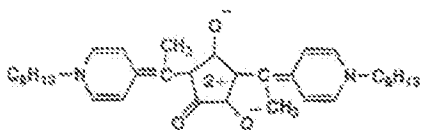
(4, 6)-3



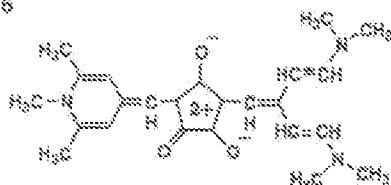
(4, 6)-4



(4, 6)-5



(4, 6)-6

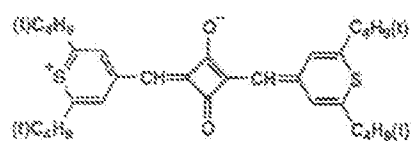


[0061]Illustration compound : Thio pyrylium squalilium dye, a thio pyrylium crocodile NIUMU color, Pyrylium squalilium dye, a pyrylium crocodile NIUMU color, seleno pyrylium squalilium dye, a seleno pyrylium crocodile NIUMU color, telluro pyrylium squalilium dye, and a telluro pyrylium crocodile NIUMU color.

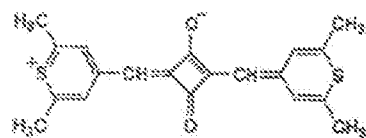
[0062]

[Formula 22]

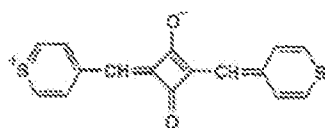
P-1



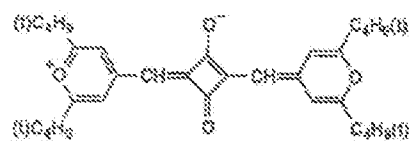
P-2



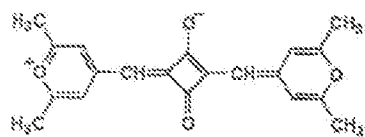
P-3



P-4



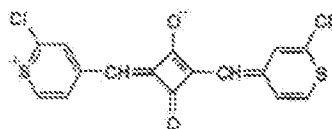
P-5



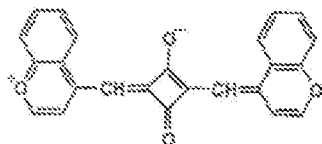
[0063]

[Formula 23]

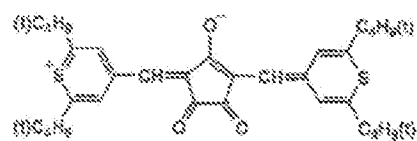
P-6



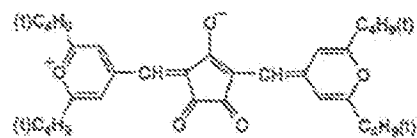
P-7



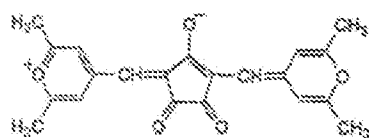
P-8



P-9



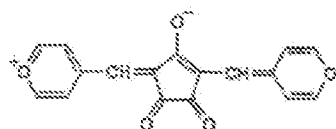
P-10



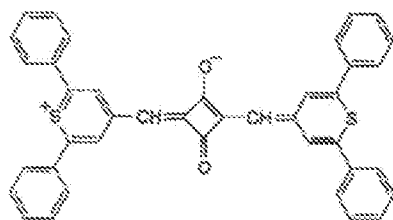
[0064]

[Formula 24]

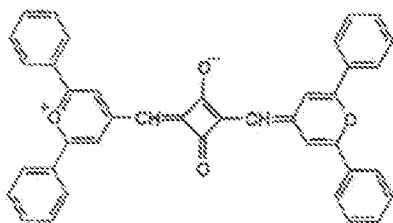
P-11



P-12



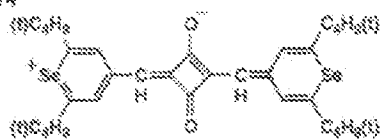
P-13



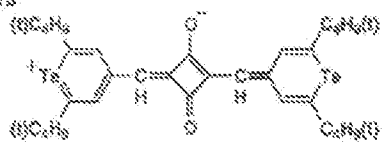
[0065]

[Formula 23]

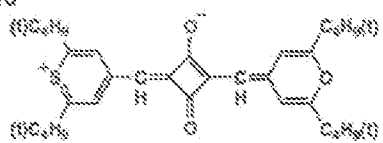
P-14



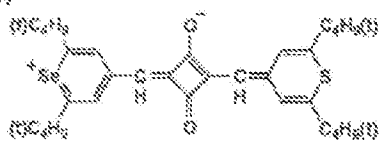
P-15



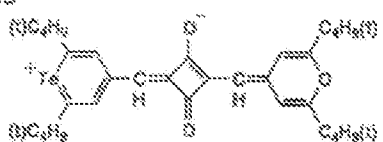
P-16



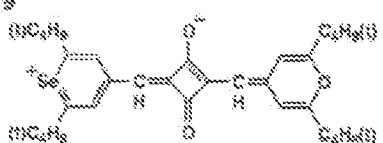
P-17



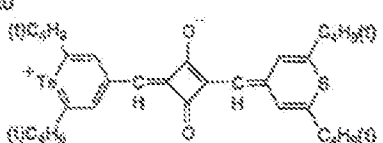
P-18



P-19



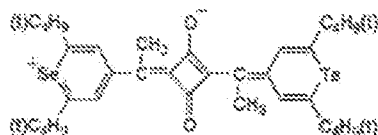
P-20



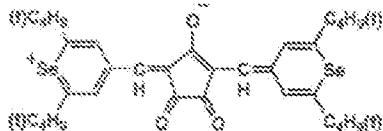
[0066]

[Formula 26]

P-21



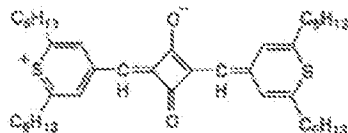
P-22



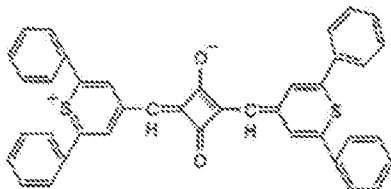
P-23



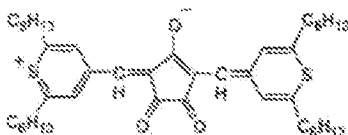
P-24



P-25



P-26



[0067]Next, a general formula (9) is explained. As an alkyl group which has not replaced the acidic substituent which  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , and  $R_4$  express, methyl, ethyl, i-propyl, t-butyl, methoxy ethyl, methoxy ethoxyethyl, and 2-ethylhexyl, 2-hexyldecyl, benzyl, etc. can be mentioned. In this invention, with acidic substituent, a sulfonic group, a carboxylic acid group, a phosphonic acid group,  $\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{R}$  or  $\text{CONHSO}_2\text{R}$  ( $R$  is the low-grade alkyl group or phenyl group of the carbon numbers 1-5) is expressed. A carboxyl group or its salt is meant as a carboxylic acid group, and a sulfonic group means a phosphono group or its salt for a sulfonic group or its salt as a HOSUHOON acid radical, respectively. Solubility [ as opposed to an organic solvent in their being the alkyl group which the alkoxy group replaced, or a with a carbon numbers of five or more alkyl group ] is improved, and  $R_1 \sim R_4$  are preferred.

[0068]Although there is no restriction in particular as a univalent substituent which  $R_5$  and  $R_6$  express, an alkyl group (alkyl group which  $R_1$  expresses), and an aryl group (phenyl.) As for 4-chlorophenyl, 2,6-dimethylphenyl, etc., it is preferred that they are hydroxyl, an amino group, and acyl groups (acetyl etc.), they are more preferred, and hydroxyl's are the most preferred. [ of an alkyl

group, an aryl group, and hydroxyl ]

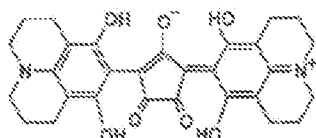
[0069] $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ , and  $R_6$  may form a ring jointly, for example,  $R_1$ ,  $R_2$ , and  $R_3$  may form a JIRO lysyl-group jointly. Although  $l$  and  $m$  express an integer of 0-4 respectively, it is preferred that it is 0 or 1 in respect of the ease of compounding of a color, etc., and it is preferred that it is 1 especially in respect of the spectral extinction characteristic.

[0070]As a color expressed with a general formula (9), although above illustration color (2)-1 ~ (2)-14 and (9)-15 grade are mentioned, it is not limited to these.

[0071]

[Formula 27]

(9)-15



[0072]Then, coloring matter shown by general formula (10) and a general formula (11) is described. In a general formula (10), rings, such as benzene, naphthalene, pyridine, quinoline, pyrazine, and quinoxaline, can be mentioned as a ring completed by  $Z_{11}$  or  $Z_{12}$ , for example. On these rings, it may have a substituent (it is considered as  $R^{10}$ ) further. As such a substituent, an alkyl group, an aryl group, a heterocycle group, a halogen atom, An alkoxy group, an aryloxy group, an alkylthio group, an arylthio group, An alkyl carbonyl group, an arylcarbonyl group, an alkyloxy carbonyl group, An aryloxy carbonyl group, an alkylcarbonyloxy group, aryl carbonyloxy group, An alkylamide group, an aryl amide group, an alkyl carbamoyl group, an aryl carbamoyl group, An alkylamino group, an arylamino group, a carboxyl group, an alkyl sulfonyl group, an aryl sulfonyl group, an alkyl sulfonamide group, an aryl sulfonamide group, an alkyl sulfamoyl group, an arylsulfamoyl group, a cyano group, a nitro group, etc. can be mentioned. And as for the number of the above-mentioned substituents combined on  $Z_{11}$  and  $Z_{12}$  (p), zero to about four are usually preferred. When p is two or more, two or more  $R^{10}$  may be the same, or may differ.

[0073]inside of  $R^{10}$  --- an alkoxy group (methoxy,) with halogen atoms (fluorine, chlorine, etc.), a cyano group, substitution, or 1-20 unsubstituted carbon atoms substitution with 6-20 carbon atoms, such as ethoxy \*\* dodecyloxy and methoxyethoxy one, or an unsubstituted phenoxy group (phenoxy,) 3,5-dichlorophenoxy, 2,4-di-t-pentylphenoxy, etc., an alkyl group with substitution or 1-20 unsubstituted carbon atoms (methyl and ethyl.) Substitution or unsubstituted phenyl groups with 6-20 carbon atoms (phenyl, 4-methylphenyl, 4-trifluoro methylphenyl, 3, 5-dichlorophenyl, etc.), such as i-butyl, t-pentyl, octadecyl, and cyclohexyl, etc. are preferred.

[0074] $R_{11}$  and  $R_{12}$  express an alkyl group, an alkenyl group, or an aryl group with 1-20 carbon atoms, and these may be the same or may differ.  $R_{11}$  and  $R_{12}$  may have a substituent further, respectively. A substituent whose range is  $\pi$ -1.0-15 which is the hydrophobic parameter advocated by SHIHANSHU (C. Hansch) etc. also in these substituents is preferred. The hydrophobic parameter  $\pi$  is computable according to following document.

(1) See HANSHU : journal OBU/ medical chemistry (C. Hansch; J. Med. Chem.), 16

volumes, 1267 pages (1973), the (2) See HANSHU:same magazine, 20 volumes, 304 pages (1977).

[0075] $R_{11}$  and  $R_{12}$  Substitution or an unsubstituted phenyl group, substitution, or a low-grade alkyl group with 1-8 unsubstituted carbon atoms, Or a low-grade alkenyl group with substitution or 2-8 unsubstituted carbon atoms is preferred, and, as for these substituents, it is preferred that it is the range of the above-mentioned hydrophobic parameter  $\pi$ -1.0-15.

[0076]As a substituent which  $R_{11}$  and  $R_{12}$  have, halogen atoms (fluorine, chlorine, bromine, iodine, etc.), substitution, or an unsubstituted phenyl group (phenyl) *m*-chlorophenyl, *p*-methylphenyl or alkylthio groups (a methylthio, butylthio, etc.), substitution or unsubstituted phenylthio groups (phenylthio, *p*-chloro phenylthio, *m*-methyl phenylthio, etc.), and alkoxy groups (ethoxy \*\* butoxy etc.), etc. are preferred. Also in these, an unsubstituted alkyl group with 2-8 carbon atoms or an unsubstituted alkenyl group with 2-8 carbon atoms is especially preferred.

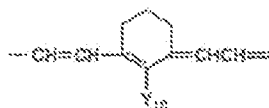
[0077]As a low-grade alkyl group expressed with  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ , and  $R_{16}$ , methyl, ethyl, and a propyl group are preferred, and especially a methyl group is preferred.

[0078]As a trivalent connecting group expressed with  $L_1$ , trivalent substitution or an unsubstituted methine group, Or although it is preferred that it is a connecting group of a conjugated system which 3, 5, seven substitution, or an unsubstituted methine group is connected by conjugate double bond, and produces, a basis expressed with following (L-11) - (L-19) is preferred.

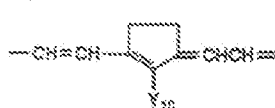
[0079]

[Formula 28]

(L-11)



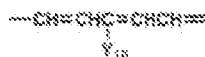
(L-12)



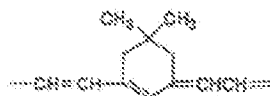
(L-13)



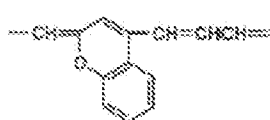
(L-14)



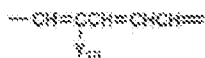
(L-15)



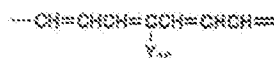
(L-16)



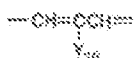
(L-17)



(L-18)



(L-19)





[0080]Y<sub>12</sub> expresses a hydrogen atom or a univalent basis among a formula. and For example, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, Aryl groups, such as substituted or an unsubstituted phenyl group, and benzyl, Lower alkoxy groups, such as a methoxy group, a dimethylamino group, a diphenylamino group, II substituted amino groups, such as a methylphenylamino group, a morpholino group, an imidazo RIIINO group, and an ethoxycarbonyl piperazino group, Halogen atoms, such as alkylthio groups, such as alkylcarbonyloxy groups, such as an acetoxy group, and a methylthio group, a cyano group, a nitro group and fluorine, chlorine, and bromine, etc. are preferred.

[0081]Also in a connecting group expressed with L<sub>1</sub>, a basis expressed with (L-11) and (L-12) is the most preferred.

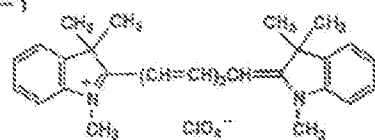
[0082]Negative ion expressed with X<sub>1</sub>, is univalent or divalent negative ion. Concretely Halogen ion, such as Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, and I<sup>-</sup>, Alkyl-sulfuric-acid ion, such as SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, and CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Para toluenesulfonic acid ion, naphthalene-1,5-disulfon acid ion, Methanesulfonic acid ion, trifluoromethanesulfonic acid ion, octanesulfonic acid ion, Para-chlorobenzoic acid ion, trifluoro acetate ion, oxalic acid ion, Carboxylate ions, such as succinic acid ion, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Phenolate ion, such as heteropoly acid ion [, such as ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, tungstic acid ion and tungstophosphoric acid ion, ] and H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and picric acid ion, etc. are preferred. Also in these, halogen ion, such as Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, and I<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Para toluenesulfonic acid ion, trifluoromethanesulfonic acid ion, Methanesulfonic acid ion, butanesulfonic acid ion, naphthalene-1,5-disulfon acid ion, Sulfonic acid ion, such as trifluoromethanesulfonic acid ion, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc. are more preferred, and trifluoromethanesulfonic acid ion, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, especially ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc. are preferred also in these.

[0083]Although an example of India renin system coloring matter expressed with a general formula (10) is given to below, this invention is not limited to these.

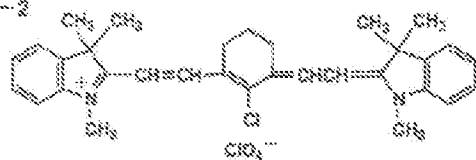
[0084]

[Formula 29]

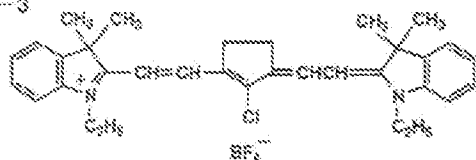
(10)-1



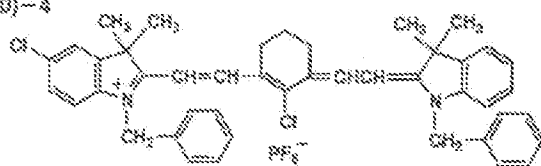
(10)-2



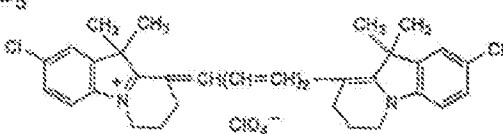
(10)-3



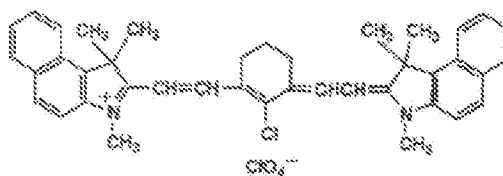
(10)-4



(10)-5

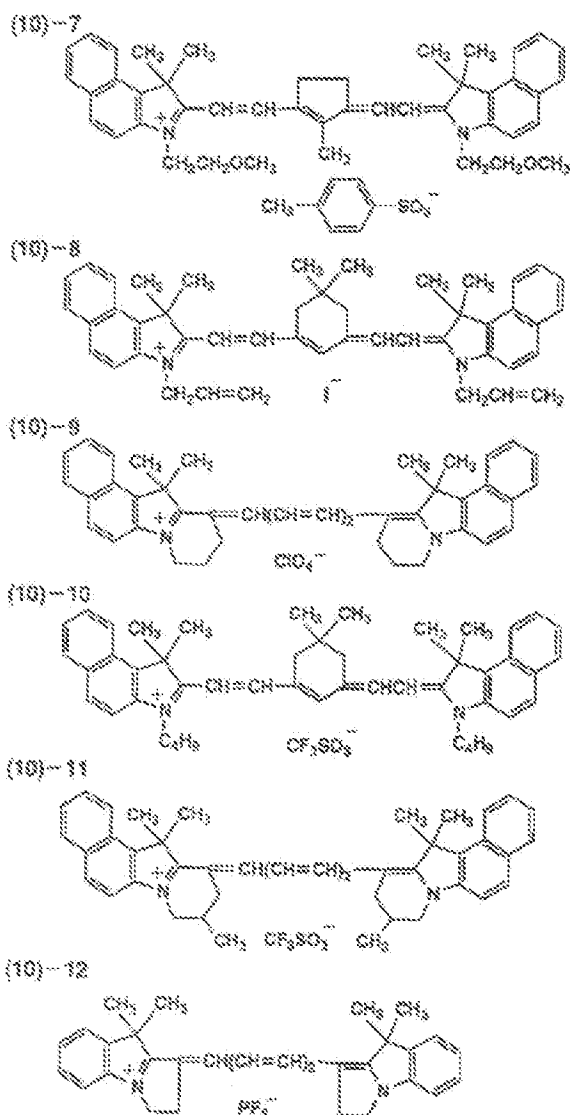


(10)-6



[0085]

[Formula 30]



[0086] These bridge construction India resin system compound is usually compoundable like the case where carbocyanine dye is compounded. That is, it is easily compoundable by making heterocyclic enamine react to the compound etc. which are expressed with acetals or  $\text{PhN}=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})\text{NHPH(s)}$ , such as  $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}(\text{OCH}_3)_2$ . Ph expresses a phenyl group here. The description of JP, H5-116450, A, etc. can be referred to for the synthesizing method of these compounds, for example.

[0087] In a general formula (11), rings, such as benzene, naphthalene, pyridine, quinoline, pyrazine, and quinoxaline, can be mentioned as a ring completed by  $Z_{12}$  or  $Z_{13}$ , for example. On this  $Z_{12}$  and  $Z_{13}$ , it may have substituent  $R_{12}$  further. As such a substituent, an alkyl group, an aryl group, a heterocycle group, a halogen atom, an alkoxy group, an aryloxy group, an alkylthio group, an arylthio group, an alkyl carbonyl group, an arylcarbonyl group, an alkoxy carbonyl group, an aryloxy carbonyl group, an alkylcarbonyloxy group, aryl carbonyloxy group, an alkylamide group, an aryl amide group, an alkyl carbamoyl group, an aryl carbamoyl group, an alkylamino group, an arylamino group, a carboxylic acid group, an alkyl sulfonyl group, Various substituents, such as an aryl sulfonyl group, an alkyl sulfonamide group, an aryl sulfonamide group, an alkyl sulfamoyl

group, an arylsulfamoyl group, a cyano group, and a nitro group, can be mentioned. And as for the number of the above-mentioned substituents which it has on  $Z_{13}$  and  $Z_{14}$  (p), zero to about four are usually preferred. When p is two or more, two or more  $R_{18}$  may be the same, or may differ.

[0088]Also in a substituent expressed with  $R_{18}$ , a halogen atom (fluorine, chlorine, etc.), an alkoxy group with a cyano group, substitution, or 1-20 unsubstituted carbon atoms (methoxy.) substitution with 6-20 carbon atoms, such as ethoxy \*\* dodecyloxy and methoxyethoxy one, or an unsubstituted phenoxy group (phenoxy.) 3,5-dichlorophenoxy, 2,4-di-t-pentylphenoxy, etc., an alkyl group with substitution or 1-20 unsubstituted carbon atoms (methyl and ethyl.) Substitution or unsubstituted phenyl groups with 6-20 carbon atoms (phenyl, 4-methylphenyl, 4-trifluoro methylphenyl, 3, 5-dichlorophenyl, etc.), such as i-butyl, t-pentyl, octadecyl, and cyclohexyl, etc. are preferred.

[0089]Although  $Y_1$  and  $Y_2$  express -O-, -S-, -Se-, -N( $R_{17}$ )-, -C( $R_{18}$ ) ( $R_{19}$ )-, or -C( $R_{20}$ ) =C( $R_{21}$ )- respectively, As a basis expressed with  $R_{17}$  -  $R_{21}$ , substitution or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, or an alkenyl group is preferred, and especially an alkyl group is preferred. As for the number of carbon atoms of a basis expressed with  $R_{17}$  -  $R_{21}$ , 1-30 are preferred, and especially 1-20 are preferred.

[0090]When a basis expressed with these  $R_{17}$  -  $R_{21}$  has a substituent further. As this substituent, a sulfonic group, an alkylcarbonyloxy group, an alkylamide group, An alkyl sulfonamide group, an alkoxycarbonyl group, an alkylamino group, An alkyl carbamoyl group, an alkyl sulfamoyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an alkylthio group, an arylthio group, an alkyl group, an aryl group, a carboxyl group, a halogen atom, a cyano group, etc. are mentioned. Also in these substituents, halogen atoms (fluorine, chlorine, etc.), a cyano group, an alkoxy group with substitution or 1-20 unsubstituted carbon atoms (methoxy.) substitution with 6-20 carbon atoms, such as ethoxy \*\* dodecyloxy and methoxyethoxy one, or an unsubstituted phenoxy group (phenoxy.) 3,5-dichlorophenoxy, 2,4-di-t-pentylphenoxy, etc., an alkyl group with substitution or 1-20 unsubstituted carbon atoms (methyl and ethyl.) Especially substitution or unsubstituted phenyl groups with 6-20 carbon atoms (phenyl, 4-methylphenyl, 4-methylphenyl, 4-trifluoro methylphenyl, 3, 5-dichlorophenyl, etc.), such as i-butyl, t-pentyl, octadecyl, and cyclohexyl, are preferred.

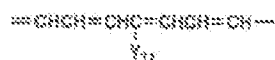
[0091]As  $R_{22}$ - $R_{23}$ , an unsubstituted alkyl group with 1-8 carbon atoms is the most preferred, and -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- is preferred especially as  $Y_1$  and  $Y_2$ .

[0092] $L_2$  expresses a trivalent connecting group which five pieces or seven methine groups are connected by conjugate double bond, and produce, and may be replaced. That is, although  $L_2$  expresses a pentamethine group which a methine group is connected by a conjugate double bond, and produces, or a hepta methine group, its basis specifically expressed with following (L-21) - (L-26) is preferred.

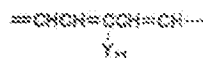
[0093]

[Formula 31]

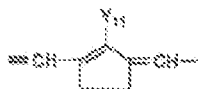
(L-21)



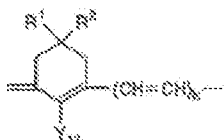
(L-22)



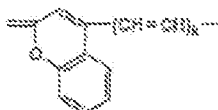
(L-23)



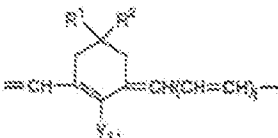
(L-24)



(L-25)



(L-26)



[0094] Especially the connecting group that forms also in these the TORIKARUSO cyanine illustrated as (L-21), (L-23), (L-24), (L-25), and (L-26) is preferred.  $Y_{11}$  expresses a hydrogen atom or a univalent basis among a formula. As a univalent basis expressed with  $Y_{11}$ , a low-grade alkyl group (methyl etc.), lower alkoxy groups (methoxy etc.) and a substituted amino group (dimethylamino, diphenylamino, methylphenylamino, morpholino, imidazolidine, an ethoxycarbonylpiperazine or alkylcarbonyloxy groups (acetoxy etc.), alkylthio groups (methylthio etc.), a diano group, a nitro group, and halogen atoms (bromine, chlorine, fluorine, etc.), etc. are preferred. Also in  $Y$ , especially a desirable thing is a hydrogen atom and especially a desirable thing is a hydrogen atom or low-grade alkyl groups (methyl etc.) respectively among  $R^1$  and  $R^2$ . In - (L-24) (L-26),  $k$  is 1 or 2 and  $j$  is 0 or 1.

[0095] Although  $L_2$  and  $L_3$  express a divalent connecting group respectively in a general formula (11), an alkylene group with substitution or 1-20 unsubstituted carbon atoms is expressed preferably. For example, ethylene, propylene, butylene, etc. are mentioned. As a positive ion expressed with  $X_2^+$ , a metal ion ( $Na^+$ ,  $K^+$ ), ammonium ion, pyridinium (triethyl ammonium etc.) ion, etc. are mentioned.

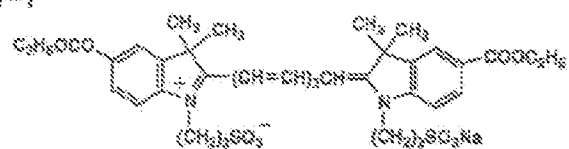
[0096] Although an example of Tori or tetracarbo-cyanine system coloring matter expressed with a general formula (11) is given to below, this invention is not

Limited to these.

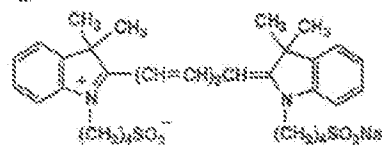
[0097]

[Formula 32]

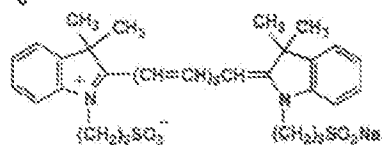
(11)-1



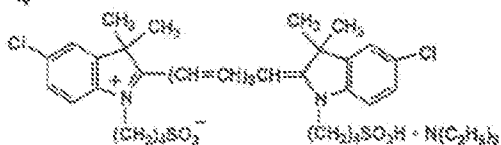
(11)-2



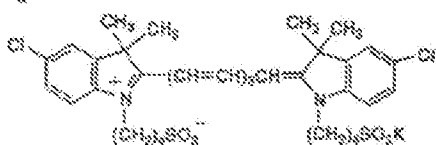
(11)-3



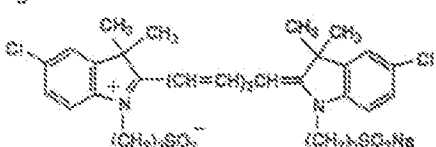
(11)-4



(11)-5



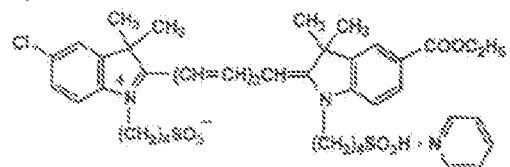
(11)-6



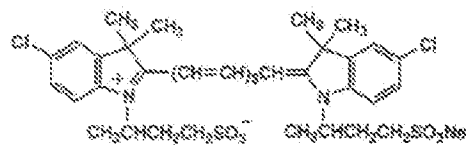
[0098]

[Formula 33]

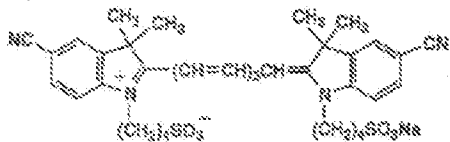
(11)-7



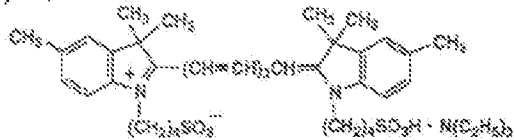
(11)-8



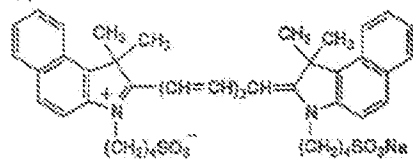
(11)-9



(11)-10



(11)-11



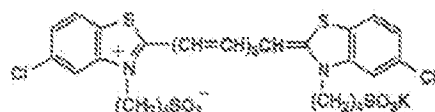
(11)-12



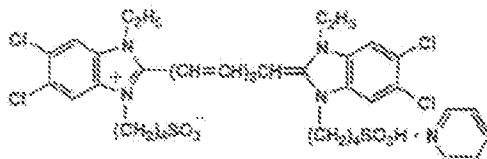
[0099]

[Formula 34]

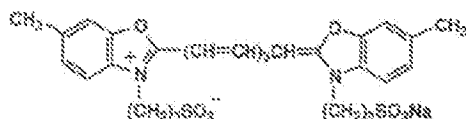
(11)-13



(11)-14



(11)-15



[0100]The above-mentioned compound is usually compoundable like the case where carbocyanine dye is compounded. That is, it is the same as that of the case of said India renin system coloring matter.

[0101]The acrylic resin which is the homopolymer and copolymer of an acrylic acid derivative and a methacrylic acid derivative as a binder of a light-and-heat conversion layer. The copolymer of polystyrene, and said acrylic resin and polystyrene, methyl cellulose, Ethyl cellulose, hydroxycellulose, hydroxyethyl cellulose, Celluloses, such as a nitrocellulose and cellulose acetate, a polyvinyl acetal, A polyvinyl butyral, an ethylene-vinyl acetate copolymer, urethane resin, Polyvinyl alcohol, polyvinyl chloride, poly aniline, and polyacethylenes. Heat resistant resin with high Tg (glass transition point), melting point, heat deflection temperature, etc., for example, polycarbonate, Polyamide, polyimide, polyether imide, polyamidoimide, Polysulfone, poly sulfonate, polyether sulphone, a polyether ether ketone, Polyarylate, aramid, modified polyphenylene ether, polyphenylene, The polymer compound which comprises a polyphenylene sulfide, fluororesin, a liquid crystal polymer, polybutylene terephthalate, a polythiophene, polypyrrole and these derivatives, or these mixtures can be used.

[0102]When using said general formula (10) or coloring matter of (11) as light-and-heat conversion material, use of polyimide resin of solvent fusibility is preferred as a binder. Although it is preferred that more than 50 mass % of a binder which forms a light-and-heat conversion layer uses polyimide resin, of course, 100 mass % may be sufficient. As polyimide, a thing given in JP,H11-334230,A, 11-384231, JP,2000-1055,A, etc. is preferred.

[0103]Water-soluble polymer can also be used. Detachability with an ink layer is also good, and is good, and that of water-soluble polymer is preferred at a point with little scattering also to excessive heating. [ of heat resistance at the time of laser radiation ] When using water-soluble polymer, it is desirable to denaturalize to water solubility (introduction of a sulfonic group, etc.), or to carry out drainage system distribution of the light-and-heat conversion material.

[0104]Spreading nature is improvable by raising the detachability of a light-



and-heat conversion layer and an ink layer, raising sensitivity, and making a surface-active agent contain by making various kinds of release agents contain to a light-and-heat conversion layer. Specifically, a surface-active agent of silicone series release agents (polyoxyalkylene modified silicone oil, alcohol modified silicone oil, etc.), fluorine system surface-active agents (perfluoro phosphoric ester system surface-active agent etc.), the Nonion system, a cation system, and an anionic system, etc. are effective.

[0105]As for thickness of a light-and-heat conversion layer used for this invention, 0.05-3 micrometers is preferred, and it is 0.1-1.0 micrometer more preferably. Although it is preferred that light transmittance in an exposure wavelength of a light-and-heat conversion layer in composition \*\* of this invention is 30% or less, and an absorbance per micrometer in thickness of this light-and-heat conversion layer is 3.0 or more, a maximum of an absorbance of a minimum of said light transmittance is 8.0 preferably 10.0 %.

[0106]As a formation method of a light-and-heat conversion layer, a reverse coating machine, an extrusion coater, Coating can be directly carried out by publicly known methods, such as a slide hopper coating machine, a curtain coating machine, a photogravure coating machine, and a wire bar, or it can form in JP, H6-199043, A by a method of a description.

[0107](Metal deposition layer) Gold given [ as a metal deposition layer ] in JP, 52-20842, A. Silver, aluminum, chromium, nickel, antimony, a tellurium, bismuth, lb of the periodic table besides metal black deposition layers, such as selenium, IIb, IIIa, IVb, Va, Vb, VIa, VIb, VIIb, and a metallic element of a group VIII. And these alloys or these elements, Ia, IIa, and an alloy with an element of a group IIIb, Or a deposition layer of these mixtures is mentioned and Ia of aluminum, Cr, nickel, Bi, Sn, In, Zn and these alloys or these metal, and the periodic table, IIa and alloys with an element of a group IIIb, or these mixtures are especially contained in desirable metal. Compounds of aluminum, Bi, Sn, In, Zn, Ti, Cr, Mo, W, Co, Ir, nickel, Pb, Pt, Cu, Ag, Au, Zr, or Te or these mixtures are in a suitable metallic oxide or a sulfide. A deposition layer of metal phthalocyanines, metal dithiolene, and anthraquinone is also mentioned. They are aluminum, nickel, Ag, and Cu preferably.

[0108]In this invention, a metal deposition layer may be formed using a refractory metal. As a refractory metal, although Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, etc. are mentioned, they are Cr and Ti preferably.

[0109]As for thickness of a deposition layer, less than 500 nm is preferred. Light transmission of a deposition layer is measured using a commercial light transmission meter, a spectrophotometer, etc.

[0110](Glue line) When a light-and-heat conversion layer or a metal deposition layer is inferior to an adhesive property with a base material, Since film peeling is started and an image defect, image soil, and color turbidity (gap of hue) may be generated after the time of a laser beam exposure, or thermal ink transfer printing when exfoliating a thermal transfer recording material from a transfer medium, it is also possible to provide a glue line between a light-and-heat conversion layer or a metal deposition layer, and a base material.

[0111]As a glue line, a publicly known substance, for example, polyester, urethane, gelatin, etc. can use it conventionally that there is especially no restriction, and resin solution spreading, drainage system latex spreading, hot melt spreading, etc. are mentioned as a method of providing a glue line. Since a light-and-heat conversion function will fail if a glue line is too thick, the

thinner one of a glue line is preferred, but since it becomes impossible to control film peeling of a light-and-heat conversion layer or a metal deposition layer when too thin, desirable thickness is 0.1-0.5 micrometer.

[0112]Generally it is advantageous from fields, such as cost and stability, to provide a glue line at the time of base material production. Although a method of painting latex, such as an acrylic resin, polystyrene resin, polyester resin, urethane resin, polyethylene/vinyl acetate resin, from this point, for example is preferred, it is not limited to in particular these. Such a base film with a glue line is put on the market from each company, and using these also has it. [ preferred ]

[0113](Ink layer) An ink layer mainly comprises colorant and a binder. In a thermal-ink-transfer-printing method, an ink layer is a layer which can be transferred melting or the whole layer which softens and contains colorant, a binder, etc. at the time of heating, and it is not necessary to transfer it by a perfect molten state.

[0114]as the above-mentioned colorant -- an inorganic pigment (a titanium dioxide and carbon black.) Graphite, a zinc oxide, Prussian blue, a cadmium sulfide, iron oxide, and lead, organic colors (azo.), such as chromate salt of zinc, barium, and calcium. Paints of a thioindigo system, an anthraquinone system, an ANIO anthrone system, and a Tori Foebn diorazine system. Paints and colors (acid dye, a direct color, a disperse dye, an oil color, a metal-containing oil color, or sublimability coloring matter), such as vat dye paints, a phthalocyanine pigment and its derivative, and quinacridone pigment Hitoshi, can be mentioned. When considering it as color proof material, specifically, paints of C.I.21098 or C.I.21099, C.I.15850:1, and C.I.74160 are preferably used for yellow, magenta, and cyanogen, respectively.

[0115]Although what is necessary is just to adjust content of colorant in an ink layer so that concentration of a request by desired coating film thickness may be obtained and it is not limited in particular, it is within the limits of 5 - 70 mass %, and is usually ten to 60 mass % preferably.

[0116]Although it is preferred that composition [ of this invention ] \*\* and \*\* contain light-and-heat conversion material in ink so that it may become an absorbance of 2.0 or more per micrometer in thickness of this ink layer, a maximum of this absorbance is 8.0 preferably 10.0.

[0117]As a binder of an ink layer, a thermally fusible substance, a thermosoftening substance, thermoplastics, etc. can be mentioned. A thermally fusible substance is a substance of a solid or a semisolid which is usually in within the limits whose melting point measured using Yanamoto MJP-2 type is 40-150 \*\*. Specifically Vegetable wax: beeswax, such as carnauba wax, wax, ouricury wax, and S P&L \*\*, Animal wax, such as insect wax, shellac wax, and spermaceti; Paraffin wax, a micro crystal wax, \*\*\*\*\*; and montan wax, such as polyethylene wax, ester wax, and an acid wax, Waxes, such as mineral wax, such as ozocerite and a ceresin, can be mentioned. Pulmitic acid, stearic acid, [ others / these waxes ] Higher fatty acid, such as margaric acid and behenic acid; Palmityl alcohol, stearyl alcohol, Behenyl alcohol, mulga nil alcohol, myricyl alcohol, Higher alcohol, such as eicosa Norian; Cetyl palmitate, pulmitic acid myricyl, Higher-fatty-acid ester, such as stearic acid Sept Iles and stearic acid myricyl; An acetamide, High-class amines, such as amide [ , such as propionic acid amide, pulmitic acid amide, octadecanamide, and amide wax, ]; and stearylamine, behenyl amine, and palmitylamine, etc. are mentioned. As

thermoplastics, styrene resin, an ethylene system copolymer, Polyamide system resin, polyester system resin, polyurethane system resin, polyolefin system resin, Acrylic resin, VCM/PVC system resin, cellulose type resin, rosin system resin, Polyvinyl alcohol system resin, polyvinyl-acetal system resin, ionomer resin, petroleum system resin, resin for ink layer binders given in JP,N6-312583,A, etc. are mentioned, and resin whose melting point or softening temperature is 70-150 °C is used especially preferably. In this invention, in addition to the above-mentioned thermoplastics, crude rubber, styrene butadiene rubber, Elastomers, such as polyisoprene rubber, chloroprene rubber, and a diene system copolymer; Rosin ester, High molecular compounds, such as rosin derivative [i.e. such as rosin maleic acid resin, rosin phenol resin, and hydrogenation rosin, ]; and phenol resin, terpene resin, cyclopentadiene resin, and aromatic system hydrocarbon resin, etc. can also be used.

[0118]By choosing suitably the above-mentioned thermally fusible substance and thermoplastics, an ink layer which has the hot printing nature which has a desired heat softening point or a thermofusion point can be formed. By using a high binder of pyrolysis nature, image formation by ablation transfer is also possible. As this binder, when measured under an equilibrium condition, a polymer substance which causes desirable acid catalyst partial decomposition rapid with temperature of 200 °C or less is mentioned. Specifically Nitrocelluloses, polycarbonate, and J.M.J. Prechet (Prechet), F. Bow charred (Bouchard), J.M. HONIHAN (Honihan), B. KURIKUZUKU (Kryczko) and the E. ray KURA (Kichler); J. imaging science (Imaging Science), 30 (2), the polymer of a type which are reported to 59-64 (1986) and polyurethane, polyester, polyortho ester, polyacetals, and these copolymers are contained. These polymer is shown in detail by reports, such as above-mentioned HONIHAN, with the decomposition mechanism. Although indicated by JP, 62-158092,A. in order that it may secure the dispersibility of paints that high concentration is obtained by arranging particle diameter of paints and it may obtain good color reproduction, it is effective to use various dispersing agents. As other additive agents, addition of a plasticizer which aims at a sensitivity rise according to plasticization of an ink layer, addition of a surface-active agent which raises the spreading nature of an ink layer, and addition of particles (mat material) of a submicron which prevents blocking of an ink layer to micron order are possible.

[0119]0.2-2 micrometers of thickness of a desirable ink layer are 0.3-1.6 micrometers still more preferably. Although it is checked that high sensitivity is obtained by being especially referred to as 0.8 micrometer or less, since the thin film transfer nature of an ink layer changes with a kind of a binder to be used or colorant, its mixture ratio, etc., optimal thickness range is chosen with balance of sensitivity and resolution, and other desired image reproduction performances.

[0120](Base material) Anything, if it has rigidity, and dimensional stability is good, and is excellent in smooth nature as a base material and heat in the case of a color material is borne, it is good, and specifically, Various papers, such as paper, coat paper, and a synthetic paper (polypropylene, polystyrene, or composite material that stuck them with paper). A VCM/PVC system resin sheet, an ABS-plastics sheet, a polyethylene terephthalate film, A polybutylene terephthalate film, a polyethylenenaphthalate film, A polyacrylate film, a polycarbonate film, a polyether ketone film, A polysulfone film, a polyether sulphone film, a polyether imide film, A polyimide film, a polyethylene film, a

polypropylene film, Monolayers, such as polystyrene films, syndiotactic polystyrene, an extension nylon film, a polyacetate film, and a polymethylmethacrylate film, Or a film or a sheet formed by various plastic films or a sheet, and various kinds of Ceramics Sub-Division which laminated them more than two-layer is mentioned.

[0121]Various processings of dimensional stabilization and \*\*\*\*\* can also be performed to these base materials. As a spray for preventing static electricity, a compound of a description, etc. are widely used for "chemicals goods of 11290" Chemical Daily, 875-876 pages besides a cation system surface-active agent, an anionic system surface-active agent, a non-ion system surface-active agent, a polymeric antistatic agent, and a conductive particle, etc. Publicly known surface treatment processing may be conventionally performed to these base materials. As these surface treatment processings, flame radiation processing, vitrification, corona discharge treatment, plasma treatment, glow discharge processing, etc. are mentioned.

[0122]If it irradiates with a laser beam from the thermal recording material side and a picture is formed, transparent thing of a base material is desirable. From an ease of superposition, as for thickness of a base material of a thermal transfer recording material, it is preferred that it is thinner than that of a transfer medium, and, generally about 30-150 micrometers is 50-100 micrometers desirable still more preferably.

[0123](Back coat layer) In order to give a function of running stability and \*\*\*\*\*, a back coat layer (BC layer) can be provided in a rear face (the surface in which an ink layer was provided is a field of an opposite hand) of said base material. As a binder used for a back coat layer, Gelatin, polyvinyl alcohol, methyl cellulose, a nitrocellulose, An acetyl cellulose, aromatic polyamide resin, silicone resin, an epoxy resin, Alkyd resin, phenol resin, melamine resin, fluororesin, polyimide resin, Urethane resin, an acrylic resin, urethane modified silicone resin, polyethylene resin, Polypropylene resin, polyester resin, Teflon (R) resin, polyvinyl butyral resin, General purpose grade polymer, such as VCM/PVC system resin, polyvinyl acetate, polycarbonate, organic boron compound, aromatic ester, and polyurethane fluoridation and polyether sulphone, can be used. When this is made to construct a bridge using a water soluble binder which can construct a bridge as a binder of a back coat layer, powder omission prevention of a mat material and improvement in the damage resistance of a back coat have an effect. An effect is large also to blocking at the time of preservation. According to the characteristic of a cross linking agent to be used, any of heat, active light, and a pressure, one, or combination can be especially used for this bridge construction means without limitation. In order to give an adhesive property to a base material depending on the case, arbitrary glue lines may be provided in a side which provides a back coat layer of a base material. A back coat layer may be made to contain a mat material. Organic or inorganic particles can be used as a mat material preferably added by back coat layer. As an organic system mat material, particles of condensation polymer, such as particles of polymethylmethacrylate (PMMA), polystyrene, polyethylene, polypropylene, and other radical polymerization system polymer, polyester, and polycarbonate, are mentioned.

[0124]As for a back coat layer, it is preferred to be provided with adhesion volume about  $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ . In less than  $0.5 \text{ g/m}^2$ , spreading nature is unstable and it is easy to produce problems, such as powder omission of a mat

material. If applied greatly exceeding  $5 \text{ g/m}^2$ , particle diameter of a suitable mat material will become very large, embossing-ization of an ink layer side by a back coat arises at the time of preservation, and it becomes easy to produce an omission and nonuniformity of a recorded image in hot printing which transfers especially an ink layer of a thin film.

[0125]Thing of a mat material with the number average particle diameter larger 1-20 micrometers than thickness of only a binder of a back coat layer is preferred. Also in a mat material, a particle with a particle diameter of not less than 2 micrometers is [ more than  $1 \text{ mg/m}^2$  ] required, and is  $2\text{-}600 \text{ mg/m}^2$  preferably. Foreign matter failure is improved by especially this. A defect generated by particles which have unusually large particle diameter is improvable by using a narrow thing of particle size distribution that value  $\sigma/\bar{r}_n$  (= a coefficient of variation of particle size distribution) which broke standard deviation of particle size distribution by number average particle diameter becomes 0.3 or less, and also desired performance is obtained with a smaller addition. As for this coefficient of variation, it is still more preferred that it is 0.15 or less.

[0126]In order to prevent adhesion of a foreign matter by frictional electrification with a carrying roll at the time of sheet supply in a back coat layer, to it, it is preferred to add a spray for preventing static electricity. As a spray for preventing static electricity, a compound of a description, etc. are widely used for "chemicals goods of 11290" Chemical Daily, 875-876 pages besides a cation system surface-active agent, an anionic system surface-active agent, a non-ion system surface-active agent, a polymeric antistatic agent, and a conductive particle, etc. As a spray for preventing static electricity which can be used together to a back coat layer, conductive particles, such as metallic oxides, such as carbon black, a zinc oxide, titanium oxide, and tin oxide, and an organic semiconductor, are preferred also in the above-mentioned substance. Since the antistatic effect which there is no dissociation from a back coat layer of a spray for preventing static electricity, and was not based on environment, but was stabilized is acquired, especially a thing for which a conductive particle is used is preferred. In order to give spreading nature and a mold-release characteristic to a back coat layer, it is also possible to add release agents, such as various active agents, a silicone oil, and fluorine system resin, etc.

[0127](Transfer medium) A transfer medium of this invention changes from composition which laminated a cushion layer and an image receiving layer one by one at least to one surface of a base material, and has a back coat layer on the surface of another side if needed. Stratum disjunctum can also be provided between an image receiving layer and a cushion layer. About a transfer medium of this invention, what is indicated to Tokuganheill-243693 can be used as it is.

[0128](Method for recording image) Any of melting type transfer, transfer by ablation, and sublimation pattern transfer may be sufficient as transfer of an ink layer, and a method for recording image of this invention is the method of forming a picture by changing a laser beam into heat and transferring an ink layer on recorded media using the thermal energy. Especially, melting and an ablation type are preferred at a point of forming a picture of hue similar to printing. When it explains in full detail, a laser thermal transfer record method of this invention, It lets out a television film of a recording material and recorded media by which the roll volume was carried out one by one from a

sending part, Wind a television film and a recording material on an exposing drum in order, and it holds by decompression adhesion. It is the method of irradiating with a laser beam according to image data from a rear face of a recording material, absorbing a laser beam in a recording material, changing this into heat, and carrying out transfer formation of the picture from a recording material to a television film with changed heat.

[0129]As a laser light source, although a semiconductor laser, an YAG laser, carbon dioxide laser, a helium neon laser, etc. are mentioned, especially a semiconductor laser is preferred. In a semiconductor laser, it is preferred to use what is called a single mode laser diode as what  $1 / e^2$  diameter tends to narrow down to a number ~ 10 micrometers of numbers in a focus, without reducing optical efficiency substantially. Scan methods of laser include a cylinder outside scan, a cylindrical inner surface scan, flat bed scanning, etc. In a cylinder outside scan, laser exposure is performed rotating a drum which twisted a recording material outside, make rotation of a drum into horizontal scanning, and let movement of a laser beam be vertical scanning. In a cylindrical inner surface scan, a recording material is fixed to an inner surface of a drum, and it irradiates with a laser beam from the inside, and by rotating a part or all of an optical system, horizontal scanning is performed to a circumferencial direction and vertical scanning is performed to shaft orientations by carrying out linear movement of a part or all of an optical system in parallel with an axis of a drum. In flat bed scanning, horizontal scanning of a laser beam is performed combining a polygon mirror, a galvanomirror, theta lens, etc., and movement of a recording medium performs vertical scanning. A cylinder outside scan and a cylindrical inner surface scan tend to raise accuracy of an optical system, and it is suitable for high density recording. In what is called multichannel exposure that uses two or more light emitting devices simultaneously, a cylinder outside scan is most suitable.

[0130]

[Example]Hereafter, although working example explains this invention, the mode of this invention is not limited to these. Especially, as long as it refuses and there is nothing, the "part" in working example expresses a "mass part."

[0131]As it was one or less working example, the hot printing films 1-4 were produced.

[0132]<Hot printing film 1> The light-and-heat conversion layer coating liquid 1 of the following presentation was applied and dried by wire bar coating by having used 75-micrometer-thick transparent PET (Mitsubishi polyester company make: T100, \*\*75) as the base material, and the adhesion volume after desiccation formed the light-and-heat conversion layer of 0.4 g/m<sup>2</sup>. The light transmittance in the exposure wavelength (808 nm) of this layer was 60%, and the absorbance per 1 micrometer of thickness was 0.8.

(Light-and-heat conversion layer coating liquid 1)

Butyral resin (DENKA butyral \*\*6000-C: made by DENKI KAGAKU KOGYO)

Copies [ 4.38 ] Illustration Compound P-1 0.2 Copy Polyisocyanate (SUMIDULE N3300: made by Sumitomo Bayer Urethane Company)

Copy [ 0.44 ] 57.0 Copies of Methyl Ethyl Ketone (MEK) After Saving for 24 Hours what Applied Cyclohexanone 38.0-Copy Light-and-Heat Conversion Layer within Dryer Adjusted to 55 \*\*, On this light-and-heat conversion layer, the light transmittance in an exposure wavelength (808 nm) provided the vacuum-plating-of-aluminium layer which is 60%.

[0133]On this deposition layer, the magenta ink layer coating liquid 1 of the following presentation was applied and dried by wire bar coating, the adhesion volume after desiccation formed the ink layer of 0.6 g/m<sup>2</sup>, and it was considered as the hot printing film 1.

(Magenta ink layer coating liquid 1)

13.86 copies of magenta pigment dispersed matters (what distributed 15 copies of brilliant carmine 6B to 80.5 copies of MEX(s) by 4.5 copies of dispersing agent ) 4.63 copies of styrene resin (Hymer ST-95: made by Sanyo Chemical Industries, Ltd.) Acrylic resin (diagram knorl ER-102: made by Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)

Copy [ 0.40 ] 0.24 Copy of Styrene Butadiene Block Copolymer (KRATON D-1101CH: made by Shell JAPAN) Fluorine System Surface-active Agent (Megger Fack F-178K: made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)

copy [ 0.09 ] methyl-ethyl-ketone 16.38 copy The hot printing film 2 as well as the hot printing film 1 was produced except having used the light-and-heat conversion layer coating liquid 2 of the cyclohexanone 64.40-copy (hot printing film 2) following presentation. The light transmission in the exposure wavelength (808 nm) of this light-and-heat conversion layer was 30%, and the absorbance per 1 micrometer of thickness was 2.5.

(Light-and-heat conversion layer coating liquid 2)

Butyral resin (DENKA butyral \*\*6000-C: above), Copies [ 3.97 ] Illustration Compound (1)-12 0.63 Copy 0.4 Copy of Polyisocyanate (SUMIDULE N3300: above) Methyl-Ethyl-Ketone 57.0 Copy Light-and-Heat Conversion Layer Coating Liquid 1 of Cyclohexanone 38.0-Copy (Hot Printing Film 3) Hot Printing Film 1. The light-and-heat conversion layer was formed like the hot printing film 1 except having changed into the light-and-heat conversion layer coating liquid 3 of the following presentation. The light transmission in the exposure wavelength (808 nm) of this layer was 30%, and the absorbance per 1 micrometer of thickness was 2.5.

(Light-and-heat conversion layer coating liquid 3)

202.7 copies of polyimide resin (RIKAKOTO SN-20 New Japan Chemical Co., Ltd. make) Illustration compound (10)-1 7.3 copies Surface-active agent (Megger fack F-177: made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)

copy [ 1.0 ] after light transmission provided the chromium deposition layer which is 20% on the N-methyl-2-pyrrolidone 2000.0-copy above-mentioned light-and-heat conversion layer, the ink layer was formed like the hot printing film 1, and it was considered as the hot printing film 3.

[0134]<Hot printing film 4> The hot printing film 4 as well as the hot printing film 3 was produced except having changed the vacuum-plating-of-aluminium layer (50% of light transmission) of the hot printing film 1 into the nickel deposition layer (15% of light transmission).

[0135]the comparative example 1 -- the hot printing film 5 was produced as follows.

[0136]<Hot printing film 5> to a 75-micrometer-thick PET film (T100, \*\*75: above). After applying and drying the back coat layer coating liquid 1 of the following presentation so that it may become the dry adhesion volume of 1.0 g/m<sup>2</sup> with a wire bar, The cushion layer coating liquid 1 of the following presentation in a field opposite to a back coat layer is applied and dried by a reverse roll coater. The cushion layer whose thickness after desiccation is 6 micrometers was formed, on this cushion layer, the light-and-heat conversion

layer coating liquid 4 of the following presentation was further applied and dried with the wire bar, and the adhesion volume after desiccation formed the light-and-heat conversion layer of  $0.7 \text{ g/m}^2$ . The light transmission in the exposure wavelength (808 nm) of this layer was 18%, and the absorbance per 1 micrometer of thickness was 1.2.

(Back coat layer coating liquid 1)

Polyvinyl alcohol (Gosenol EG-30: made by the Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.)

Copies [ 79.0 ] Fluoride (Uni-Dyne TGS10: Daikin Industries, LTD. Make, 18% of Pitch)

Copies [ 5.0 ] 6.0 Copies of 10.0 Copies of Sprays-for-Preventing-Static-Electricity (EFUKORU 214: made by Matsumoto Yushi-Seiyaku) PMMA Resin Particles (Volume Average Particle Diameter of 5.6 Micrometers) Water 90.0 Copy PMMA: --- Polymethylmethacrylate (Cushion Layer Coating Liquid 1)

14.0 copies of styrene ethylene-butene-styrene copolymers (KRATON G1657 : made by shell JAPAN) Tackifier (super ester A100: made by Arakawa Chemical Industries, Ltd.)

Copies [ 6.0 ] Methyl-Ethyl-Ketone 10.0 Copy Toluene 80.0 Copy (Light-and-Heat Conversion Layer Coating Liquid 4)

6.0 copies of polyvinyl alcohol (Gosenol EG-30: above) Carbon black dispersed matter (SD-9020: made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)

Copies [ 4.0 ] 0.2 Copy of Fluorine System Surface-active Agent (Sir Chlorofluorocarbon S-383: made by Asahi Glass Co., Ltd.) Water 490.0 Copies Rank Second, and, On the light-and-heat conversion layer, said magenta ink layer coating liquid 1 was applied and dried with the wire bar, the thickness after desiccation formed the ink layer of  $0.6 \text{ g/m}^2$ , and it was considered as the hot printing film 5.

[0137]<Production of a television film> The television film was produced as follows.

[0138]The back coat layer coating liquid 2 of the following presentation was applied and dried by wire bar coating by having used 100-micrometer-thick transparent PET (the product made from Mitsubishi polyester: T100, \*\*100) as the base material, and the adhesion volume after desiccation formed the back coat layer of  $2 \text{ g/m}^2$ .

(Back coat layer coating liquid 2)

Polyester resin (Byran 200: made by Toyobo Co., Ltd.). A 9.0-copy PMMA resin particle (MX-1000: made by Soken Chemical & Engineering). Copy [ 0.3 ] 3.6 Copies of Carbon Black 18%MEK Dispersed Matters (MHI Black \*\*273: Product made from Country Coloring Matter Company ) 2.0 Copies of Silicone Oils (X-24-8300: made by Shin-etsu Chemicals Company) Cyclohexanone 40.0 Copy Toluene 20.0 Copy . The cushion layer coating liquid 2 of the following presentation was applied and dried by wire bar coating, and the adhesion volume after desiccation formed the cushion layer of  $15 \text{ g/m}^2$  in the rear face of the methyl-ethyl-ketone 27.1-copy above-mentioned back coat layer.

(Cushion layer coating liquid 2)

Polyethylene latex (made by high-tech S-7024:Toho Chemical Industry Co., Ltd.) copies [ 90.0 ] on the pure water 10.0-copy above-mentioned cushion layer, the interlayer coating liquid of the following presentation was applied and dried by wire bar coating, and the adhesion volume after desiccation formed the interlayer of  $3 \text{ g/m}^2$ .



(Interlayer coating liquid)

Ethyl cellulose [STD10(PREM):Dow Chemical Co. make]

copies [ 13.0 ] on the ethanol 87.0-copy above-mentioned interlayer, the image receiving layer coating liquid of the following presentation was applied and dried by wire bar coating, and the adhesion volume after desiccation formed the image receiving layer of 1.5 g/m<sup>2</sup>.

(Image receiving layer coating liquid)

The 30% water dispersion of a 25.0 copies of acrylic resin latex (YODOZORU A5801: Japanese NSC company make, pitch 5 5%) PMMA resin particle (MX-40S: made by Soken Chemical & Engineering)

Copies [ 1.8 ] Fluoride (Uni-Dyne TC810: Daikin Industries, LTD. Make, 16% of Pitch)

copies [ 4.2 ] i-propyl alcohol 9.0 copy Said television film which turned the image receiving layer surface up was twisted and attracted on the drum (peripheral length of 73.7 cm) with two or more suction holes under the environment of water 60.0-copy <image transfer> 23 \*\* and, and 50%RH (relative humidity). Moreover, it piled up and decompression adhesion of the hot printing film of length, width, said both a little large working example, and a comparative example was carried out so that an image receiving layer surface and an ink layer side might touch from a television film. Rotating a drum in this state, it irradiated with the laser beam (32ch) with a wavelength of 808 nm to the drum surface, and the picture containing solid one, a halftone dot, and a small-gage wire was made to change in the range with an amount of drum rotations of 400-800 rpm, and was outputted. The diameter of laser spot at this time was 6 micrometers, and laser power was taken as 320 mW/ch.

[0139]After outputting a picture, the hot printing film was exfoliated, the image face and print sheet (Tokubishi Art: made by Mitsubishi Paper Mills, Ltd.) of the television film by which image transfer was carried out were piled up, it laminated using the laminating machine adjusted to the following condition, and re transfer of the picture was carried out to the print sheet by exfoliating a television film.

[0140]The nip pressure of a lamination roll ... 2 kg/cm roll temperature ... 130 \*\* roll \*\*\*\*\*20mm/sec -- the quality assessment was carried out as follows about the obtained image transfer thing. A result is collectively shown in Table 1.

[0141]<<Image soil and defect>> The amount of drum rotations of the maximum in which transfer objects other than an ink layer have adhered to the obtained image transfer lifter was evaluated. It is shown that image soil and a defect happen easily, so that this amount of drum rotations is large.

[0142]<<Sensitivity>> The high-rotational (low energy) side thing was most made into sensitivity in the amount of drum rotations produced by stabilizing the solid concentration (OD)=1.4) of the obtained image transfer thing.

[0143]<< -- color difference: -- deltaE>> -- the hue 1 (L\*, a\*, b\*) of only the ink layer of the hot printing film of working example and a comparative example is beforehand measured with the colorimetry machine. Subsequently, the hue 2 (L\*, a\*, b\*) is similarly measured about the image transfer thing of each hot printing film, and both color difference is set to deltaE. It is shown that there are so few color variations that the value of deltaE is small, and deltaE is unsuitable as DDCP when larger than 3.

[0144]

[Table 1]

熱転写 フィルム No.	光熱変換層			金属蒸着層		性能評価		
	膜厚 g/m <sup>2</sup>	光透過率 %	吸光度 /μm	金属	光透過率 %	汚れ・欠陥 rpm	感度 rpm	ΔE
1(本発明)	0.4	80	0.8	Al	50	470	650	1.0
2(本発明)	0.4	30	2.5	Al	50	470	670	1.0
3(本発明)	0.4	30	2.5	Cr	20	460	700	0.9
4(本発明)	0.4	20	2.8	W	15	450	700	0.7
5(比較)	0.6	18	1.2	—	—	500	620	1.5

[0145]working example 2 -- the hot printing films 6-9 were produced as follows.

[0146]<Hot printing film 6> After forming the same light-and-heat conversion layer as the hot printing film 1 using the same base material as working example 1, the light transmission in an exposure wavelength (808 nm) provided the vacuum-plating-of-aluminium layer which is 60% on this light-and-heat conversion layer. On this deposition layer, the magenta ink layer coating liquid 2 of the following presentation was applied and dried by wire bar coating, the adhesion volume after desiccation formed the ink layer of 0.6 g/m<sup>2</sup>, and it was considered as the hot printing film 6. The absorbance per [ in the exposure wavelength (808 nm) of this ink layer ] 1 micrometer of thickness was 2.5.

(Magenta ink layer coating liquid 2)

Magenta pigment dispersed matter (15 copies of brilliant carmine 6B) 4.5 copies of dispersing agents What [ was distributed to 80.5 copies of MEK(s) ]. Copies [ 13.86 ] Styrene Resin (Nymer ST-95: above). Copies [ 4.63 ] . An acrylic resin (diagram knurl BR-102: above). Copy [ 0.40 ] 0.24 Copy of Styrene Butadiene Block Copolymer (KRATON D-1101CU: above) Illustration Compound P-1 0.92 Copy 0.09 Copy of Fluorine-System Surface-active-Agent (Megger Fack F-178K: above) Methyl-Ethyl-Ketone . copies [ 16.38 ] the hot printing film 7 as well as the hot printing film 6 was produced except having used the light-and-heat conversion layer coating liquid 5 of the cyclohexanone 64.40-copy <hot printing film 7> following presentation. The light transmission in the exposure wavelength (808 nm) of this light-and-heat conversion layer was 50%, and the absorbance per 1 micrometer of thickness was 1.5.

(Light-and-heat conversion layer coating liquid 5)

Butyral resin (DENKA butyral \*\*6090-C: above). Copies [ 4.2 ] Illustration Compound (2)-3 0.38 Copy Dura Mater-sized Agent (SUMIDULE N3300: above) -- 0.42 Copy Methyl-Ethyl-Ketone 57.0 Copy Light-and-Heat Conversion Layer Coating Liquid 1 of Cyclohexanone 38.0-Copy <Hot Printing Film 8> Hot Printing Film 6. The light-and-heat conversion layer was similarly formed except having changed into the light-and-heat conversion layer coating liquid 6 of the following presentation. The light transmission in the exposure wavelength (808 nm) of this layer was 50%, and the absorbance per 1 micrometer of thickness was 1.5. After light transmission provided the chromium deposition layer which is 35% on this light-and-heat conversion layer, the ink layer was formed like the hot printing film 1, and it was considered as the hot printing film 8.

(Light-and-heat conversion layer coating liquid 6)

Polyimide resin (RIKAKOTO SN-20: above). Copies [ 200.0 ] Illustration Compound (10)-44.0 Copy 1.0 Copy of Surface-active Agent (Megger Fack F-177: above) Chromium Deposition Layer (35% of Light Transmittance) of N-methyl-2-pyrrolidone 2000.0-Copy <Hot Printing Film 9> Hot Printing Film 8. The hot printing film 9

as well as the hot printing film 8 was produced except having changed into the nickel deposition layer (40% of light transmittance).

[0147]Using the hot printing films 6-9 and the television film of working example 1, image transfer was performed like working example 1, and same evaluation was performed. A result is shown in Table 2.

[0148]

[Table 2]

熱転写 フィルム No.	光熱変換層			金属蒸着層		色材層 吸光度 /μm	性能評価		
	膜厚 g/m <sup>2</sup>	光透過率 %	吸光度 /μm	金属	光透過率 %		汚れ・欠陥 cps	感度 cps	ΔE
6(本発明)	0.4	50	0.8	Al	60	2.5	450	680	1.5
7(本発明)	0.4	50	1.5	Al	60	2.5	450	700	1.5
8(本発明)	0.4	50	1.5	Cr	35	2.5	430	720	1.3
9(本発明)	0.4	50	1.5	Ni	40	2.5	420	720	1.2
8(比較)	0.6	18	1.2	—	—	—	500	620	1.5

[0149]working example 3 --- the hot printing films 10-13 were produced as follows.

[0150]<Hot printing film 10> The light transmission in an exposure wavelength (808 nm) provided the vacuum-plating-of-aluminium layer which is 30% on the same base material as working example 1. On this deposition layer, the light-and-heat conversion layer coating liquid 7 of the following presentation was applied and dried by wire bar coating, and the adhesion volume after desiccation formed the light-and-heat conversion layer of 0.2 g/m<sup>2</sup>. The light transmission in the exposure wavelength (808 nm) of this layer was 46%, and the absorbance per 1 micrometer of thickness was 2.

(Light-and-heat conversion layer coating liquid 7)

4.09 copies of butyral resin (DENKA butyral \*\*6000-C: above) Illustration compound (3, 5)-5 0.5 copy a dura mater-ized agent (SUMIDULE N3300: above) --- 0.41 copy Methyl-ethyl-ketone 57.0 copy The cyclohexanone 38.0-copy above-mentioned light-and-heat conversion layer. After saving for 24 hours what was applied within the dryer adjusted to 55 \*\*, said magenta ink layer coating liquid 1 was applied and dried by wire bar coating on this light-and-heat conversion layer, and the adhesion volume after desiccation formed the ink layer of 0.6 g/m<sup>2</sup>, and considered it as the hot printing film 10.

[0151]<Hot printing film 11> The hot printing film 11 was similarly produced except having changed the vacuum-plating-of-aluminium layer (30% of light transmission) of the hot printing film 10 into the chromium deposition layer (70% of light transmission), and having changed the light-and-heat conversion layer coating liquid 7 into the light-and-heat conversion layer coating liquid 8 of the following presentation. The light transmission in the exposure wavelength (805 nm) of a light-and-heat conversion layer was 20%, and the absorbance per 1 micrometer of thickness was 4.

(Light-and-heat conversion layer coating liquid 8)

Butyral resin (DENKA butyral \*\*6000-C: above). Copies [ 3.64 ] Illustration Compound P-8 1.0 Copy Dura Mater-ized Agent (SUMIDULE N3300: above) --- 0.36 Copy Methyl-Ethyl-Ketone 57.0 Copy Vacuum-Plating-of-Aluminium Layer (30% of Light Transmission) of Cyclohexanone 38.0-Copy <Hot Printing Film 12> Hot Printing Film 10. The hot printing film 12 was similarly produced except having changed into the nickel deposition layer (30% of light transmission), and having changed the light-and-heat conversion layer coating liquid 7 into the light-and-heat

conversion layer coating liquid 9 of the following presentation. The light transmission in the exposure wavelength (808 nm) of the layer of a light-and-heat conversion layer was 15%, and the absorbance per 1 micrometer of thickness was 4.

(Light-and-heat conversion layer coating liquid 9)

Polyimide resin (RIKACETO SN-20: above), Copies [ 200.0 ] Illustration Compound (11)-813.0 Copy 1.0 Copy of Surface-active Agent (Megger Fuck F-177: above) Chromium Deposition Layer (70% of Light Transmission) of N-methyl-2-pyrrolidone 2000.0-Copy <Hot Printing Film 13> Hot Printing Film 11. The hot printing film 13 was similarly produced except having changed into the nickel deposition layer (30% of light transmission).

[0152]the comparative example 2 --- the hot printing film 14 was produced as follows.

[0153]<Hot printing film 14> The light-and-heat conversion layer coating liquid 10 of the following presentation was applied and dried by wire bar coating by having used 75-micrometer-thick transparent PET as the base material, and the adhesion volume after desiccation formed the light-and-heat conversion layer of 0.3 g/m<sup>2</sup>. The light transmission in the exposure wavelength (808 nm) of this layer was 10%, and the absorbance per 1 micrometer of thickness was 3.3.

(Light-and-heat conversion layer coating liquid 10)

200.0 copies of polyimide resin (RIKACETO SN-20: above) 1.0 copy of illustration compound (10)-110.0-copy surface-active agent (megger fuck F-177: above) N-methyl-2-pyrrolidone 2000.0 copy on this light-and-heat conversion layer. The aforementioned magenta ink layer coating liquid 1 was applied and dried with the wire bar, and the thickness after desiccation formed the ink layer of 0.6 g/m<sup>2</sup>, and considered it as the hot printing film 14.

[0154]Image transfer was performed using the same television film as working example 1, and same evaluation was performed. A result is shown in Table 3.

[0155]

[Table 3]

熱転写 フィルム No.	金属層特性		光熱変換層			性能評価		
	金属	光透過率 %	膜厚 g/m <sup>2</sup>	光透過率 %	吸光度 /μm	汚れ・欠陥 rps	感度 rps	ΔE
10(本発明)	Al	30	0.2	40	2	400	660	1.5
11(本発明)	Cr	70	0.2	20	4	400	200	1.7
12(本発明)	Ni	30	0.2	15	4	410	720	1.9
13(本発明)	Ni	90	0.2	20	4	400	720	1.7
14(比較)	---	---	0.3	10	3.3	420	690	4.0

[0156]working example 4 --- the hot printing films 15-18 were produced as follows.

[0157]<Hot printing film 15> The light transmission in an exposure wavelength (808 nm) provided the vacuum-plating-of-aluminium layer which is 60% on the same base material as working example 1. On this deposition layer, said light-and-heat conversion layer coating liquid 7 was applied and dried by wire bar coating, and the adhesion volume after desiccation formed the light-and-heat conversion layer of 0.1 g/m<sup>2</sup>. The light transmission in the exposure wavelength (808 nm) of this layer was 80%, and the absorbance per 1 micrometer of thickness was 2.

[0158]After saving for 24 hours what applied the light-and-heat conversion layer within the dryer adjusted to 55 \*\*, on this light-and-heat conversion layer, said magenta ink layer coating liquid 2 was applied and dried by wire bar

coating, and the adhesion volume after desiccation formed the ink layer of 0.6 g/m<sup>2</sup>. The absorbance per [ in the exposure wavelength (808 nm) of this ink layer ] 1 micrometer of thickness was 2.5.

[0159]<Hot printing film 16> The hot printing film 16 was similarly produced except having changed the vacuum-plating-of-aluminium layer (60% of light transmission) of the hot printing film 15 into the chromium deposition layer (75% of light transmission), and having changed the light-and-heat conversion layer coating liquid 7 into the light-and-heat conversion layer coating liquid 8. The light transmission in the exposure wavelength (808 nm) of a light-and-heat conversion layer was 40%, and the absorbance per 1 micrometer of thickness was 4.

[0160]<Hot printing film 17> The hot printing film 17 was similarly produced except having changed the vacuum-plating-of-aluminium layer (60% of light transmission) of the hot printing film 15 into the nickel deposition layer (60% of light transmission), and having changed the light-and-heat conversion layer coating liquid 7 into the light-and-heat conversion layer coating liquid 9. The light transmission in the exposure wavelength (808 nm) of the layer of a light-and-heat conversion layer was 30%, and the absorbance per 1 micrometer of thickness was 4.

[0161]<Hot printing film 18> The hot printing film 18 was similarly produced except having changed the chromium deposition layer (75% of light transmission) of the hot printing film 16 into the nickel deposition layer (60% of light transmission).

[0162]Same evaluation was performed using the same television film as working example 1.

[0163]

[Table 4]

発色層 フィルム No.	金属蒸着層		光変換層			色材層		性能評価		
	金属	光透過率 %	膜厚 g/m <sup>2</sup>	光透過率 %	吸光度 /μm	吸光度 /μm	汚れ・欠陥 rps	感度 rps	ΔE	
15(本発明)	Al	60	0.1	80	2	2.5	420	700	2.0	
16(本発明)	Cr	75	0.1	40	4	2.5	420	720	2.3	
17(本発明)	Ni	60	0.1	30	4	2.5	420	750	2.5	
18(本発明)	Ni	60	0.1	40	4	2.5	420	750	2.3	
14(比較)	—	—	0.3	10	3.3	—	420	550	4.0	

[0164]

[Effect of the Invention]By this invention, there is no gap of the image defect by destruction of a light-and-heat conversion layer, image soil, and hue, and a color proof faithful to the color of printed matter can be created by high sensitivity.

(9) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-1953

(P2003-1953A)

(43) 公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-72-7* (参考)
B 4 1 M 5/40		C 0 9 D 11/00	2 C 0 6 6
B 4 1 J 2/32		C 0 9 B 23/00	L 2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/20			M 4 H 0 6 6
5/30		57/00	N 4 J 0 3 9
C 0 9 D 11/00			Z

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-192891(P2001-192891)

(22) 出願日 平成13年6月28日(2001.6.28)

(71) 出願人 990001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 太田 智久

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 小沼 太朗

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 前島 勝己

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザー熱転写記録材料及び画像記録方法

(57) 【要約】

【課題】 光熱変換層の破壊による画像欠陥、画像汚損、色相のずれ等がなく、高感度で印刷物の色を正確に再現するカラープロセスを提供する。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも光熱変換層、金属蒸着層及びインク層をこの順に積層して成ることを特徴とするレーザー熱転写記録材料。支持体上に、少なくとも金属蒸着層、光熱変換層及びインク層をこの順に積層して成ることを特徴とするレーザー熱転写記録材料。レーザー熱転写記録材料のインク層側と、支持体上に少なくとも受像層を設けて成る受像フィルムの受像層側を重ね合わせた後、該記録材料の背面からレーザー光を照射して、インク層を画像様に受像フィルムに転写し、該画像を最終基材に再転写することを特徴とする画像記録方法。

Cited document 4

(D4)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、少なくとも光熱変換層、金属蒸着層及びインク層をこの順に積層して成ることを特徴とするレーザー熱転写記録材料。

【請求項2】 光熱変換層の露光波長における光透過率が5～50%であり、かつ該光熱変換層の厚さ1 $\mu$ m当たりの吸光度が1.0～3.0であることを特徴とする請求項1記載のレーザー熱転写記録材料。

【請求項3】 金属蒸着層の露光波長における光透過率が1～40%であることを特徴とする請求項1記載のレーザー熱転写記録材料。

【請求項4】 インク層中に、露光波長のレーザー光を吸収して熱に変換する物質を、該インク層の厚さ1 $\mu$ m当たりの吸光度が2.0以上となるように含有することを特徴とする請求項1記載のレーザー熱転写記録材料。

【請求項5】 光熱変換層の露光波長における光透過率が20～80%であり、かつ該光熱変換層の厚さ1 $\mu$ m当たりの吸光度が1.0～3.0であることを特徴とする請求項4記載のレーザー熱転写記録材料。

【請求項6】 金属蒸着層の露光波長における光透過率が5～50%であることを特徴とする請求項4又は5記載のレーザー熱転写記録材料。

【請求項7】 金属蒸着層が高融点金属であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載のレーザー熱転写記録材料。

【請求項8】 金属蒸着層に用いる金属が、アルミニウム、クロム、ニッケル、銀及び銅から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載のレーザー熱転写記録材料。

【請求項9】 支持体上に、少なくとも金属蒸着層、光熱変換層及びインク層をこの順に積層して成ることを特徴とするレーザー熱転写記録材料。

【請求項10】 金属蒸着層の露光波長における光透過率が5～80%であることを特徴とする請求項9記載のレーザー熱転写記録材料。

【請求項11】 金属蒸着層の露光波長における光透過率が10～60%であることを特徴とする請求項10記載のレーザー熱転写記録材料。

【請求項12】 光熱変換層の露光波長における光透過率が30%以下であり、かつ該光熱変換層の厚さ1 $\mu$ m当たりの吸光度が3.0以上であることを特徴とする請求項9、10又は11記載のレーザー熱転写記録材料。

【請求項13】 インク層中に、露光波長のレーザー光を吸収して熱に変換する物質を、該インク層の厚さ1 $\mu$ m当たりの吸光度が2.0以上となるように含有することを特徴とする請求項9記載のレーザー熱転写記録材料。

【請求項14】 金属蒸着層の露光波長における光透過率が5～80%であることを特徴とする請求項13記載のレーザー熱転写記録材料。

【請求項15】 金属蒸着層の露光波長における光透過率が20～70%であることを特徴とする請求項14記載のレーザー熱転写記録材料。

【請求項16】 光熱変換層の露光波長における光透過率が5～50%であり、かつ該光熱変換層の厚さ1 $\mu$ m当たりの吸光度が3.0以上であることを特徴とする請求項9、10又は11記載のレーザー熱転写記録材料。

【請求項17】 金属蒸着層に用いる金属がニッケル及びクロムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項9～16のいずれか1項記載のレーザー熱転写記録材料。

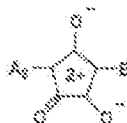
【請求項18】 光熱変換層が下記一般式(1)～(4)で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする請求項1～17のいずれか1項記載のレーザー熱転写記録材料。

【化1】

一般式(1)



一般式(2)



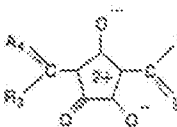
(式中、A<sub>1</sub>及びB<sub>1</sub>は各々、ナフタレン基を除く置換基を表し、A<sub>2</sub>及びB<sub>2</sub>は置換基を表す。)

【化2】

一般式(3)



一般式(4)



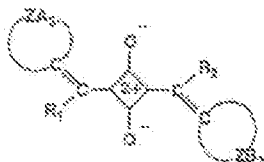
(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は各々、水素原子又はアルキル基を表す。A<sub>3</sub>、B<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>及びB<sub>4</sub>は一般式上でCで示した炭素原子との結合点と該炭素原子を結ぶ線を軸としてその軸の周りに180°回転した場合、元の基と全く重なるこ

とが出来る基を表す。ただし、 $A_3$ 及び $E_3$ 、 $A_4$ 及び $E_4$ が有するヒドロキシル基の総和は0又は1である。]

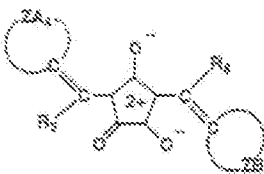
【請求項19】 一般式(3)又は一般式(4)で表される化合物が下記一般式(5)又は一般式(6)で表されることを特徴とする請求項18記載のレーザー熱転写記録材料。

【化3】

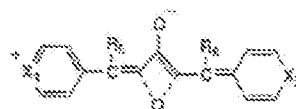
一般式(5)



一般式(6)



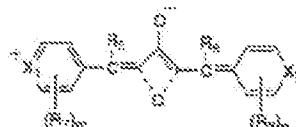
一般式(7)



【式中、 $X_1$ 及び $X_2$ は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子を表し、 $R_1$ 及び $R_2$ は各々、水素原子又はアルキル基を表す。]

【請求項22】 チオピリリウムスクアアリリウム染料、チオピリリウムクロコニウム染料、ピリリウムスクアアリリウム染料、ピリリウムクロコニウム染料、セレナピリリウム染料、及びピリリウムクロコニウム染料が、下記一般式(8)

一般式(8)



【式中、 $X_1$ 及び $X_2$ は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子を表し、 $R_1$ 及び $R_2$ は各々、水素原子又はアルキル基を表す。 $R_3$ 及び $R_4$ は各々、1個の基を表し、複数の $R_3$ 及び $R_4$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $m$ 及び $n$ は各々0~4の整数を表す]

【請求項23】 請求項18~22のいずれか1項記載の化合物が、下記一般式(9)によって表される化合物であることを特徴とするレーザー熱転写記録材料。

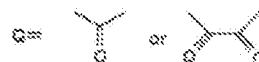
【化6】

\*【式中、 $R_1$ ~ $R_4$ は各々、水素原子又はアルキル基を表す。 $ZAx$ 、 $ZBx$ 、 $ZAx$ 、 $ZBx$ は各々、炭素原子と共に6員複素環を構築するのに必要な原子群を表す。]

【請求項25】 光熱変換層がチオピリリウムスクアアリリウム染料、チオピリリウムクロコニウム染料、ピリリウムスクアアリリウム染料、ピリリウムクロコニウム染料、セレナピリリウムスクアアリリウム染料、セレナピリリウムクロコニウム染料、テルロピリリウムスクアアリリウム染料、及びテルロピリリウムクロコニウム染料から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1~17のいずれか1項記載のレーザー熱転写記録材料。

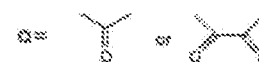
【請求項21】 チオピリリウムスクアアリリウム染料、チオピリリウムクロコニウム染料、ピリリウムスクアアリリウム染料、ピリリウムクロコニウム染料、セレナピリリウムスクアアリリウム染料、セレナピリリウムクロコニウム染料、テルロピリリウムスクアアリリウム染料、及びテルロピリリウムクロコニウム染料が、下記一般式(7)で表される核を有する化合物であることを特徴とする請求項20記載のレーザー熱転写記録材料。

【化4】

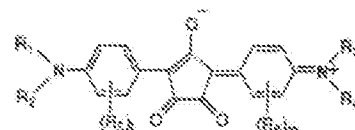


ピリリウムスクアアリリウム染料、セレナピリリウムクロコニウム染料、テルロピリリウムスクアアリリウム染料、及びテルロピリリウムクロコニウム染料が、下記一般式(8)で表されることを特徴とする請求項20又は21記載のレーザー熱転写記録材料。

【化5】



一般式(9)



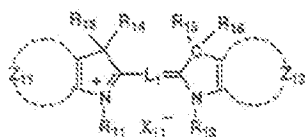
【式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は各々、酸性置換基を置換していないアルキル基を表し、 $R_5$ 及び $R_6$ は各々1個の置換基を表す。 $l$ 及び $m$ は各々0~4の整数を表す。]



【請求項24】 光熱変換層が下記一般式(10)又は(11)で表される化合物を含有し、かつ該光熱変換層を形成するバインダーの50質量%以上がポリイミド樹脂であることを特徴とする請求項1～17のいずれか1項記載のレーザー熱転写記録材料。

【化7】

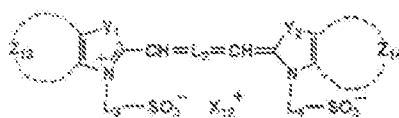
一般式(10)



〔式中、Z<sub>11</sub>及びZ<sub>12</sub>は各々、芳香族環又は複素芳香族環を形成するための原子群を表し、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は各々、アルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>の少なくとも一方がしと結合して環を形成してもよい。R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>及びR<sub>18</sub>は各々、低級アルキル基を表し、L<sub>1</sub>は3個の連結基を表す。X<sub>11</sub><sup>-</sup>は陰イオンを表す。〕

【化8】

一般式(11)



〔式中、Z<sub>13</sub>及びZ<sub>14</sub>は各々、芳香族環又は複素芳香族環を形成するための原子群を表し、Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は各々、-O-、-S-、-Se-、-N(R<sub>17</sub>)-、-C(R<sub>18</sub>)(R<sub>19</sub>)-又は-C(R<sub>20</sub>)=C(R<sub>21</sub>)-を表す。R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>及びR<sub>13</sub>は各々、アルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、R<sub>22</sub>及びR<sub>23</sub>は各々、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、アシル基、アシルアミノ基、カルボキシル基、スルファモイル基又はスルホンアミド基を表す。L<sub>2</sub>は5個又は7個のメチン基が共役二重結合で連結した3個の連結基を表し、L<sub>3</sub>及びL<sub>4</sub>は各々、2個の連結基を表し、X<sub>12</sub><sup>+</sup>は陽イオンを表す。〕

【請求項25】 請求項1～24のいずれか1項記載のレーザー熱転写記録材料のインク層側と、支持体上に少なくとも受像層を設けて成る受像フィルムの受像層側を重ね合わせた後、該記録材料の背面からレーザー光を照射して、インク層を画像様に受像フィルムに転写し、該画像を最終基材に再転写することを特徴とする画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザー露光により転写画像、特にカラーブレイフ用に適した画像を得る

レーザー熱転写記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、デジタルデータからの画像形成技術が普及したことに伴い、特に印刷分野ではダイレクト・デジタル・カラーブレイフ(DDCP)のニーズが高まっている。印刷物の色を正確に再現することが求められると共に、実際の印刷に用いる紙種・紙厚での出力を求められる。このDDCPのうち、高解像度出力が要求される場合の記録方式として、レーザー等の高出力光源を利用した乾式記録方法が普及しつつある。

【0003】 レーザー光を利用した画像記録方法に用いられる記録材料としては、支持体上に、レーザー光を吸収して熱を発生する光熱変換層、及び熱溶解性のワックス、バインダーなどの成分中に分散されてなる顔料から成るインク層を、この順に有する熱溶解転写フィルム、又は支持体上に、レーザー光を吸収して熱を発生する光熱変換層、及びバインダー中に分散してなる昇華性色素から成るインク層をこの順に有する昇華性色素転写フィルムが知られている。

【0004】 これらの記録材料を用いる画像記録方法では、レーザー光の照射を受けた領域の光熱変換層で発生した熱により、その領域に対応するインク層が熱溶解もしくは昇華性色素の昇華を生じ、転写フィルム上に接触された受像フィルム上に転写され、受像フィルム上に転写画像が形成される。

【0005】 又、近年では、支持体上に、光熱変換物質を含む光熱変換層、中間層、色材を含むインク層が、この順に設けられた熱転写フィルムと、この上に接触させた受像フィルムを用い、所謂「アブレーション」を利用した画像記録方法も開発されている(特開平6-213952号等)。この画像記録方法は、レーザー光の照射を受けた光熱変換層の発熱により中間層が一部分解・気化し、インク層と中間層との間の接着力が弱まると共に、インク層が受像フィルムに転写される現象を利用する方法である。

【0006】 前記熱転写フィルムの光熱変換層は、一般に、バインダーと、これに分散されている光熱変換物質(レーザー光を吸収することのできる染料又は顔料などの色材)から構成される。レーザー光を吸収できる色材の例としては、カーボンブラック等の黒色顔料、フタロシアニンのような可視～近赤外域に吸収を有する顔料、又はシアニン系色素、アントラキノ系色素等の有機染料、あるいはジチオール・ニッケル錯体等の有機金属化合物等の色素が用いられている。

【0007】 しかしながら、前記の画像記録方法においては、レーザー光の照射を受けた光熱変換層の発熱により、光熱変換層及び/又は中間層自身の破壊が起こり、中間層の一部がインク層と共に受像フィルムに転写してしまうことが起こり易い。これにより、画像欠陥、画像汚れ、色漏り(色相のずれ)等が発生し、目的とする印刷

物の色を正確に再現できなくなるという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光熱変換層及び／又は中間層自身の破壊による画像欠陥、画像汚れ、色相のずれ等がなく、高感度で印刷物の色を正確に再現するダイレクト・ディジタル・カラープルーフを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は以下の構成により達成される。

【0010】(1) 支持体上に、少なくとも光熱変換層、金属蒸着層及びインク層をこの順に積層して成るレーザー熱転写記録材料。

【0011】(2) 光熱変換層の露光波長における光透過率が5～50%であり、かつ該光熱変換層の厚さ1 $\mu$ m当たりの吸光度が1.0～3.0である(1)項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0012】(3) 金属蒸着層の露光波長における光透過率が1～40%である(1)項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0013】(4) インク層中に、露光波長のレーザー光を吸収して熱に変換する物質を、該インク層の厚さ1 $\mu$ m当たりの吸光度が2.0以上となるように含有する(1)項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0014】(5) 光熱変換層の露光波長における光透過率が20～80%であり、かつ該光熱変換層の厚さ1 $\mu$ m当たりの吸光度が1.0～3.0である(4)項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0015】(6) 金属蒸着層の露光波長における光透過率が5～50%である(4)又は(5)項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0016】(7) 金属蒸着層が高融点金属である(1)～(6)のいずれか1項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0017】(8) 金属蒸着層に用いる金属が、アルミニウム、クロム、ニッケル、銀及び銅から選ばれる少なくとも1種である(1)～(6)のいずれか1項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0018】(9) 支持体上に、少なくとも金属蒸着層、光熱変換層及びインク層をこの順に積層して成るレーザー熱転写記録材料。

【0019】(10) 金属蒸着層の露光波長における光透過率が5～80%である(9)項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0020】(11) 金属蒸着層の露光波長における光透過率が10～50%である(10)項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0021】(12) 光熱変換層の露光波長における光透過率が30%以下であり、かつ該光熱変換層の厚さ1 $\mu$ m当たりの吸光度が3.0以上である(9)、(1

0)又は(11)項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0022】(13) インク層中に、露光波長のレーザー光を吸収して熱に変換する物質を、該インク層の厚さ1 $\mu$ m当たりの吸光度が2.0以上となるように含有する(9)項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0023】(14) 金属蒸着層の露光波長における光透過率が5～80%である(13)項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0024】(15) 金属蒸着層の露光波長における光透過率が20～70%である(14)項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0025】(16) 光熱変換層の露光波長における光透過率が5～50%であり、かつ該光熱変換層の厚さ1 $\mu$ m当たりの吸光度が3.0以上である(9)、(10)又は(11)項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0026】(17) 金属蒸着層に用いる金属がニッケル及びクロムから選ばれる少なくとも1種である(9)～(16)のいずれか1項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0027】(18) 光熱変換層が下記一般式(1)～(4)で表される化合物(「化1」、「化2」)を少なくとも1種含有する(1)～(17)のいずれか1項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0028】(19) 一般式(3)又は一般式(4)で表される化合物が下記一般式(5)又は一般式(6)(「化3」)で表される(18)項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0029】(20) 光熱変換層がチオピリリウムスクアリリウム染料、チオピリリウムクロコニウム染料、ピリリウムスクアリリウム染料、ピリリウムクロコニウム染料、セレンピリリウムスクアリリウム染料、セレンピリリウムクロコニウム染料、テルロピリリウムスクアリリウム染料、及びテルロピリリウムクロコニウム染料から選ばれる少なくとも1種を含有する(1)～(17)のいずれか1項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0030】(21) チオピリリウムスクアリリウム染料、チオピリリウムクロコニウム染料、ピリリウムスクアリリウム染料、ピリリウムクロコニウム染料、セレンピリリウムスクアリリウム染料、セレンピリリウムクロコニウム染料、テルロピリリウムスクアリリウム染料、及びテルロピリリウムクロコニウム染料が、下記一般式(7)で表される複(「化4」)を含有する化合物である(20)項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0031】(22) チオピリリウムスクアリリウム染料、チオピリリウムクロコニウム染料、ピリリウムスクアリリウム染料、ピリリウムクロコニウム染料、セレンピリリウムスクアリリウム染料、セレンピリリウムクロコニウム染料、テルロピリリウムスクアリリウム染料、及びテルロピリリウムクロコニウム染料が、下記一般式(8)(「化5」)で表される(20)又は(21)項

記載のレーザー熱転写記録材料。

【0032】(23) (18) ~ (22) のいずれか1項記載の化合物が、下記一般式(9)によって表される化合物(「化6」)であるレーザー熱転写記録材料。

【0033】(24) 光熱変換層が下記一般式(10)又は(11)で表される化合物(「化7」、「化8」)を含有し、かつ該光熱変換層を形成するバインダーの50質量%以上がポリイミド樹脂である(1) ~ (17)のいずれか1項記載のレーザー熱転写記録材料。

【0034】(25) (1) ~ (24) のいずれか1項記載のレーザー熱転写記録材料のインク層側と、支持体上に少なくとも受像層を設けて成る受像フィルムの受像層側を重ね合わせた後、該記録材料の背面からレーザー光を照射して、インク層を面像様に受像フィルムに転写し、該面像を最終基材に再転写する面像記録方法。

【0035】以下、本発明をより詳細に説明する。本発明のレーザー熱転写記録材料の特徴は、支持体上に、少なくとも①光熱変換層、金属蒸着層及びインク層をこの順に積層、又は②金属蒸着層、光熱変換層及びインク層をこの順に積層した構成にある。まずは、光熱変換層、金属蒸着層、インク層、支持体について順次詳述する。

【0036】(光熱変換層) 光熱変換層とは光熱変換機能を有する層のことである。本発明の光熱変換層は少なくとも光熱変換物質を含有することが必須であるが、これらの他にバインダー、添加剤を含んでもよい。光熱変換物質とは、可視光~近赤外光を吸収して効率良く熱に変換する物質を言う。

【0037】本発明で使用する光熱変換物質は、光熱変換層の層構成によって適宜選択される。即ち、金属蒸着層の上に光熱変換物質を含む層が設けられる場合には、請求項18、20に記載される化合物を使用することが好ましい。ただし、金属蒸着層の方が上層にある場合にはこの限りではない。

【0038】具体的にはカーボンブラック、グラファイトや無色の金属酸化物、金属硫化物が挙げられる。例えば、アルミニウム、錫、クロム、ニッケル、チタン、コバルト、亜鉛、鉄、鉛、マンガン、銅及びそれらの混合物の酸化物、硫化物である。又、シアニン系、ポリメチン系、アズレニウム系、スクワリウム系、チオピリリウム系、ナフトキノロン系、アントラキノロン系色素等の有機化合物、フタロシアニン系、アゾ系、チオアミド系の有機金属錯体なども好適に用いられ、具体的には特開昭63-139191号、同64-32547号、特開平1-160683号、同1-280750号、同1-293342号、同2-2674号、同3-25593号、同3-20991号、同3-34891号、同3-36092号、同3-36094号、同3-36095号、同3-42281号、同3-97589号、同2-103476号、同4-153086号、同4-208496号、同5-266267号、同6-338358号、

同6-255271号、等に記載される化合物や、特開平11-334230号、同11-334231号、特開2000-10555号、特開平11-292452号等に記載の光熱変換物質が挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0039】光熱変換物質として特に好ましいものに、前記一般式(1) ~ (9) 及び一般式(10)、(11)で示される化合物がある。前者は、スクアリリウム核(1-シクロブテン-2-ヒドロキシ-4-オン構造)又はクロコニウム核(1-シクロペンテン-2-ヒドロキシ-4, 5-ジオン構造)を有する染料で、後者は、インドレニン系及びトリ又はテトラカルボシアニン系色素である。以下、これらについて詳述する。

【0040】まず、一般式(1) 及び一般式(3)で表される染料について述べる。一般式(1)において、A<sub>1</sub>、B<sub>1</sub>はナフタレン基を除く置換基を表すが、A<sub>1</sub>、B<sub>1</sub>の具体例としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、フェニル基、複素環基を表すが、好ましくはアルケニル基、フェニル基、複素環基である。特に好ましくはアルケニル基である。

【0041】一般式(2)において、A<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>は置換基を表すが、A<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>の具体例としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基を表すが、好ましくはアルケニル基、アリール基、複素環基である。特に好ましくはアルケニル基である。

【0042】次に一般式(3) 及び一般式(4)で表される染料について述べる。一般式(3) 及び一般式(4)において、A<sub>3</sub>、B<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>及びB<sub>4</sub>は一般式上でCで示した炭素原子との結合点と置換基原子を結ぶ線を軸として、その軸の周りに180°回転した場合、元の基と全く重なることができる基を表すが、要件を満たす単環の6員環基が好ましい。A<sub>3</sub>及びB<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>及びB<sub>4</sub>が有するヒドロキシル基の総和は0又は1であるが、好ましくは何れも0である。

【0043】次に、一般式(5) 及び一般式(6)で表される染料について述べる。一般式(5) 及び一般式(6)中、Z A<sub>5</sub>、Z B<sub>5</sub>、Z A<sub>6</sub>、Z B<sub>6</sub>は、炭素原子と共に6員の複素環を構築するのに必要な原子群を表すが、該複素環としては、環内にヘテロ原子を一つ含有する単環の複素6員環であることが好ましい。ヘテロ原子としては窒素原子、酸素原子が好ましい。

【0044】本発明において、チオピリリウムスクアリリウム染料、チオピリリウムクロコニウム染料、ピリリウムスクアリリウム染料又はピリリウムクロコニウム染料、セレナピリリウムスクアリリウム染料、セレナピリリウムクロコニウム染料、テルロピリリウムスクアリリウム染料、及びテルロピリリウムクロコニウム染料とは、チオピリリウム核、ピリリウム核とスクアリリウム核、クロコニウム核、セレナピリリウム核、テルロピリリウム核を有する化合物である。尚、スクアリリウム核

11

を有する化合物とは、分子構造中に1-シクロブテン-2-ヒドロキシ-4-オンを有する化合物であり、クロコニウム核を有する化合物とは、分子構造中に1-シクロブテン-2-ヒドロキシ-4、5-ジオンを有する化合物である。ここで、ヒドロキシル基は解離していてもよい。

【0045】本発明の一般式(7)は染料の母核のみを示すものであって、任意の置換基を有してもよい。

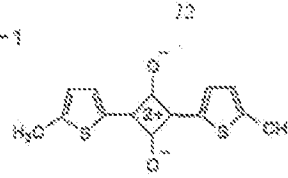
【0046】本発明の一般式(8)において、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々1個の置換基を表す。1個の置換基としては特に制限はないが、アルキル基(メチル、エチル、1-プロピル、1-ブチル、メトキシエチル、メトキシエトキシエチル、2-エチルヘキシル、2-ノキシルデシル、ベンジル等)、アリール基(フェニル、4-クロロフェニル、2,6-ジメチルフェニル等)であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、1-ブチル基であることが特に好ましい。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は共同して環を形成してもよい。m、nは各々、0~4の整数を表し、2以下であることが好ましい。

【0047】以下に本発明の一般式(1)~(8)で示される染料を例示するが、本発明はこれらの染料に限定されない。

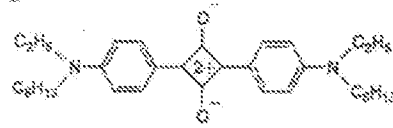
【0048】

【化9】

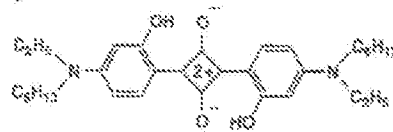
(1)-1



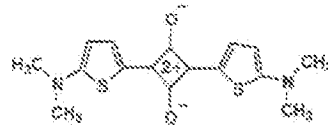
(1)-2



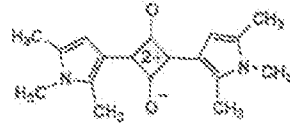
(1)-3



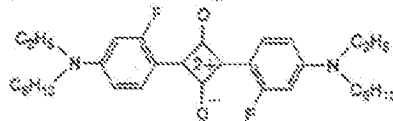
(1)-4



(1)-5



(1)-6



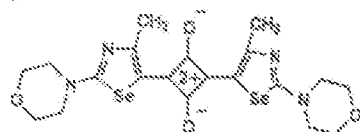
(1)-7



【0049】

【化10】

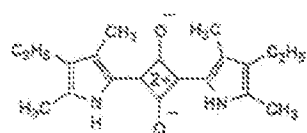
(1)-8



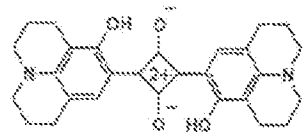
[0050]

[化11]

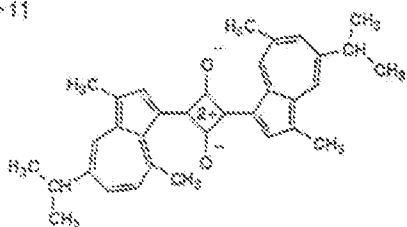
(1)-9



(1)-10

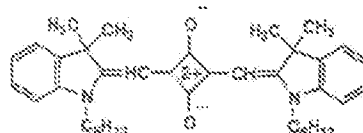


(1)-11

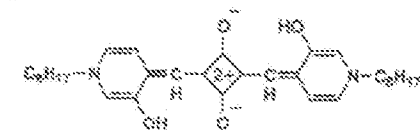


20

(1)-12



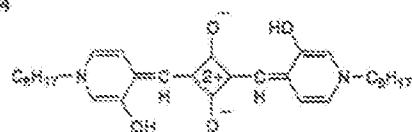
(1)-13



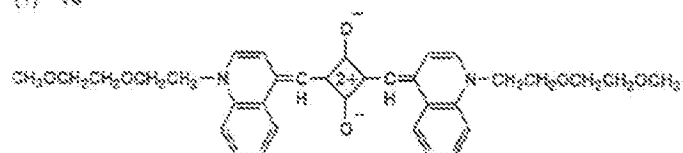
30

15  
(3)-14

16



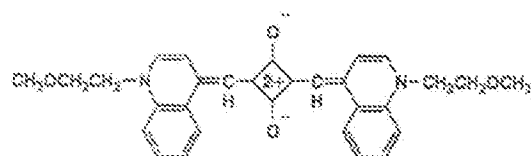
(3)-15



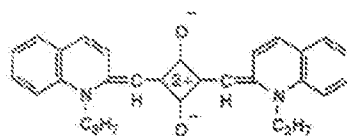
(3)-16



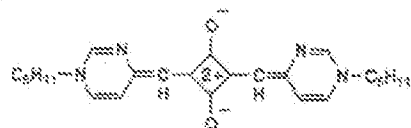
(3)-17



(3)-18



(3)-19



{0051}

{化12}

(10)

特開2003-1953

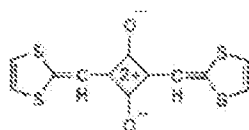
75

(1)-20

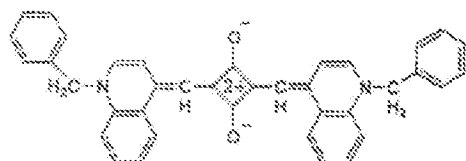
17

[0052]

[化13]

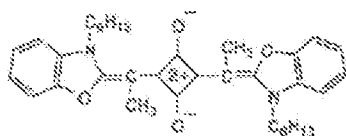


(1)-21



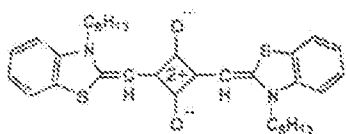
10

(1)-22

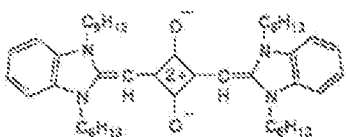


(1)-23

20



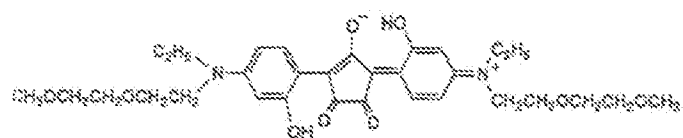
(1)-24



30

19  
(2)-1

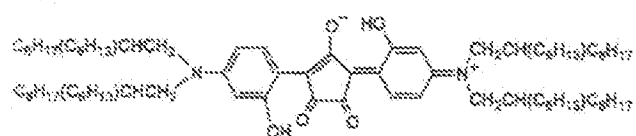
20



(2)-2



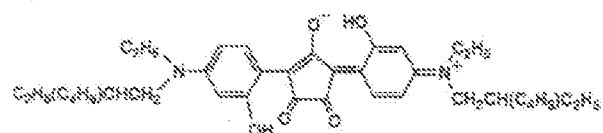
(2)-3



(2)-4



(2)-5



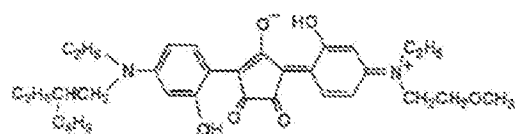
【0053】

【図14】



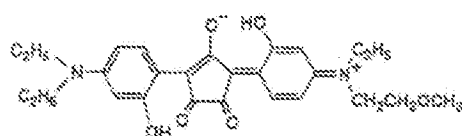
21

(2)-6

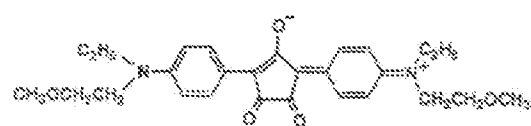


22

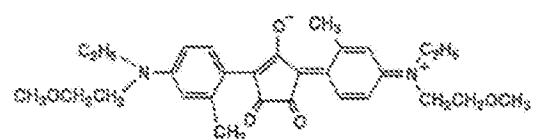
(2)-7



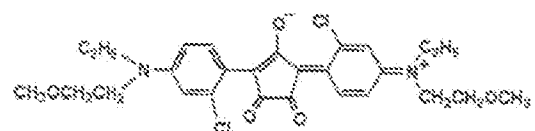
(2)-8



(2)-9

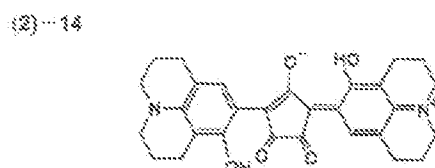
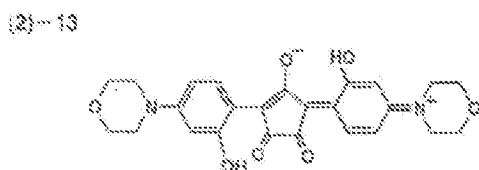
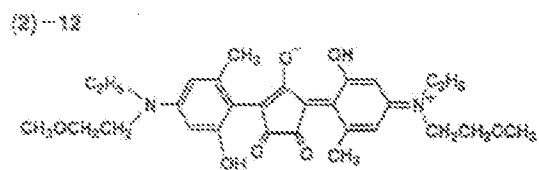
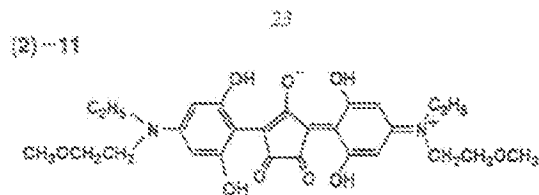


(2)-10

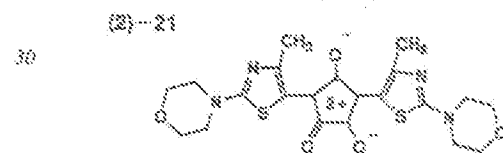
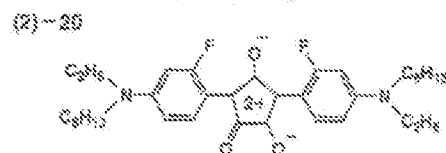
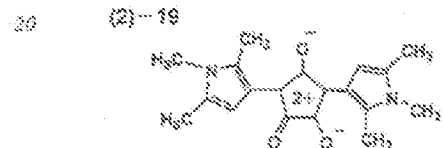
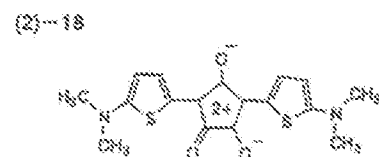
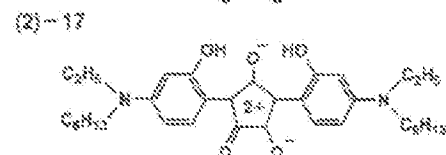
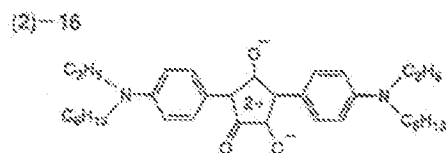
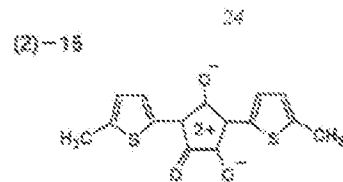


【0054】

【化16】



[0055]  
[化16]



[0056]  
[化17]

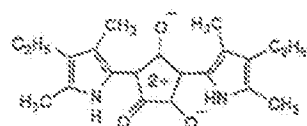
(2)-22



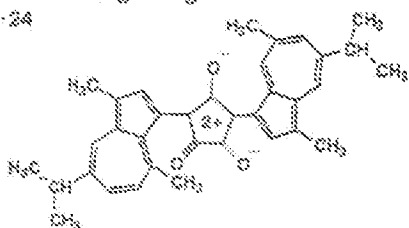
[0057]

[化18]

(2)-23



(2)-24



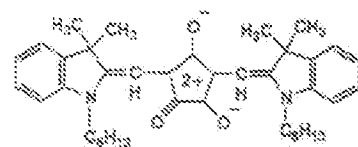
10

(2)-25

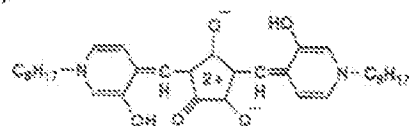


20

(2)-26



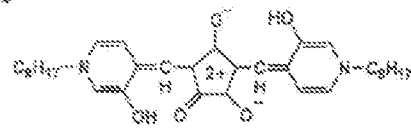
(2)-27



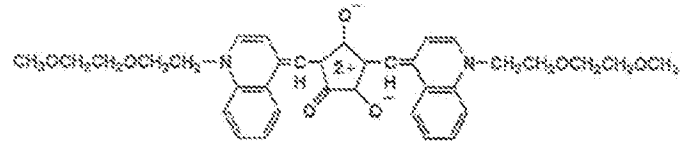
30

(2)-28

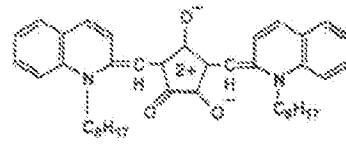
28



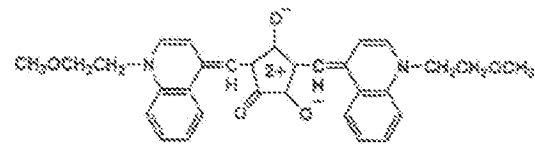
(2)-29



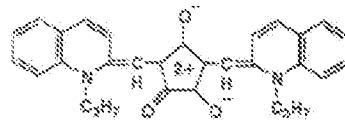
(2)-30



(2)-31



(2)-32



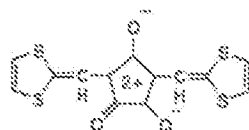
(2)-33



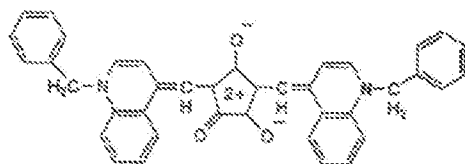
{0058}

{010}

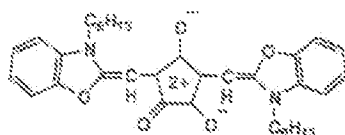
(2)-34



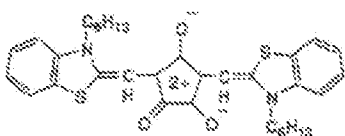
(2)-35



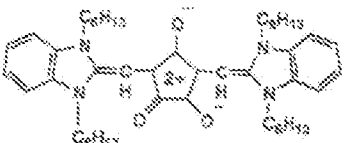
(2)-36



(2)-37



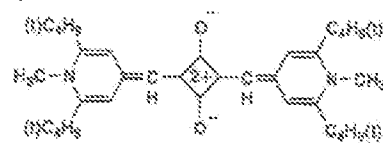
(2)-38



[0059]

[E20]

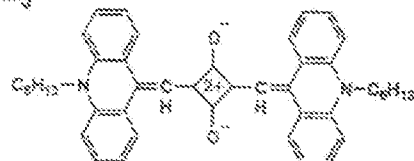
(3, 5)-1



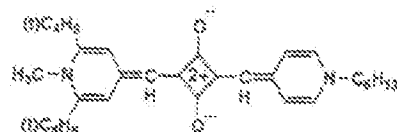
(3, 5)-2



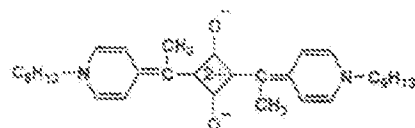
(3, 5)-3



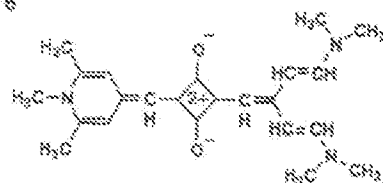
(3, 5)-4



(3, 5)-5

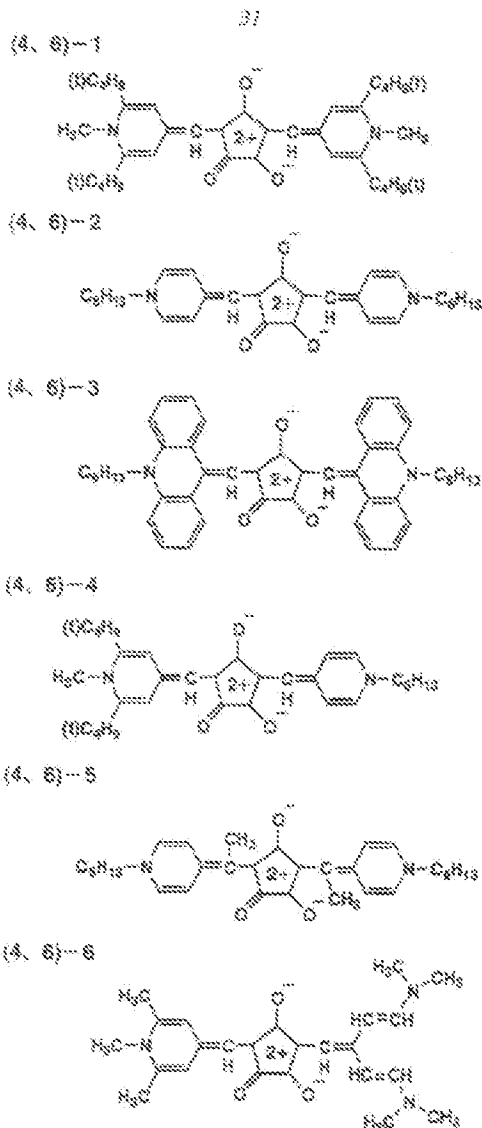


(3, 5)-6



[0060]

[E21]

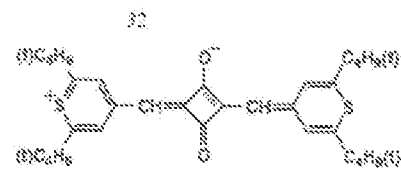


【0061】 例示化合物（チオビリリウムスタアリウム染料、チオビリリウムクロコニウム染料、ビリリウムスタアリウム染料、ビリリウムクロコニウム染料、セレンビリリウムスタアリウム染料、セレンビリリウムクロコニウム染料、テルロビリリウムスタアリウム染料、及びテルロビリリウムクロコニウム染料）。

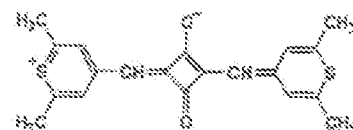
【0062】

【化22】

P-1

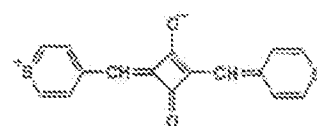


P-2

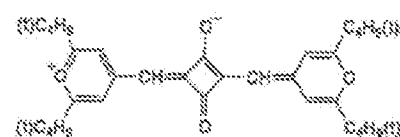


10

P-3

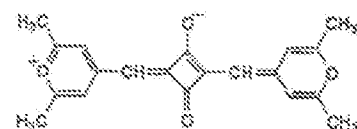


P-4



20

P-5



30 【0063】

【化23】

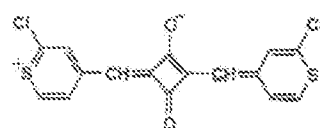
40

(18)

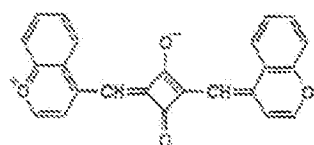
特開2003-1953

P-6

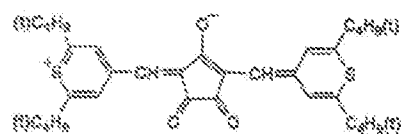
33



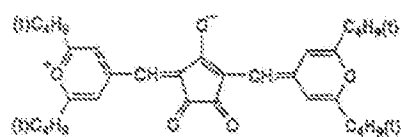
P-7



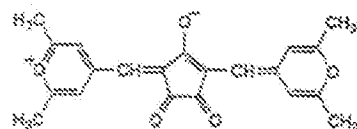
P-8



P-9



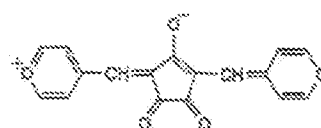
P-10



[0064]  
[化24]

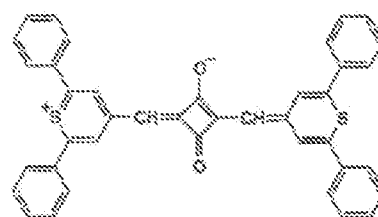
P-11

34



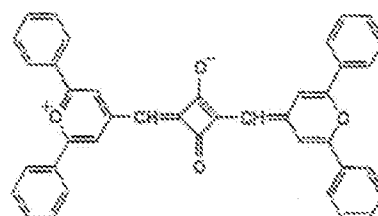
P-12

10



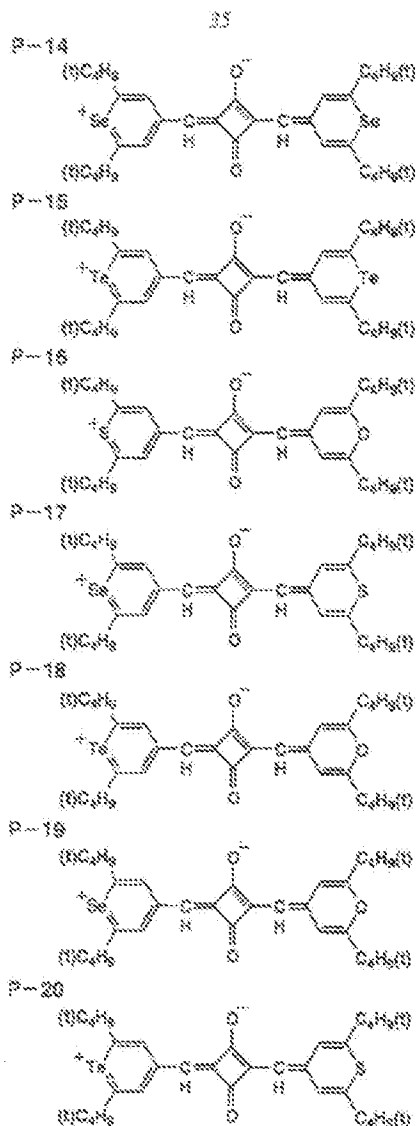
P-13

20



[0065]  
[化25]

30



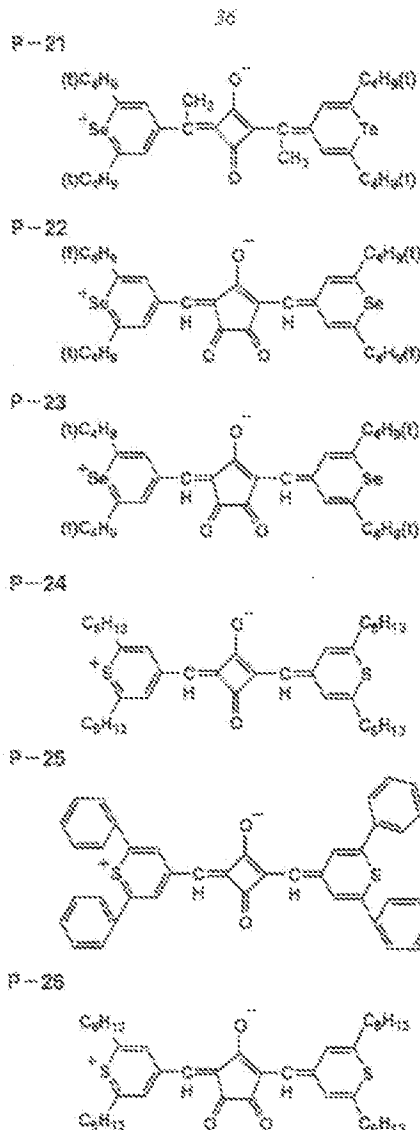
【0066】

【化26】

10

20

30



【0067】次に、一般式(9)について説明する。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>が表す酸性置換基を置換していないアルキル基としては、メチル、エチル、イソプロピル、ノルブチル、メトキシエチル、メトキシエトキシエチル、2-エチルヘキシル、2-ヘキシルデシル、ベンジル等を挙げる事ができる。本発明において酸性置換基とは、スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>R又はCONHSO<sub>2</sub>R(Rは炭素数1~5の低級アルキル基又はフェニル基)を置、スルホン酸基とはスルホ基又はその塩を、カルボン酸基とはカルボキシル基又はその塩を、ホスホン酸基とはホスホ基又はその塩を、それぞれ意味する。R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は、アルコキシ基が置換したアルキル基又は炭素数5以上のアルキル基であることが有機溶媒に対する溶解度が改良されて好ましい。

【0068】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>が表す1個の置換基としては特に



制限はないが、アルキル基 ( $R_1$ が表すアルキル基)、アリール基 (フェニル、4-クロロフェニル、2, 6-ジメチルフェニル等)、ヒドロキシ基、アミノ基、アシル基 (アセチル等) であることが好ましく、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基がより好ましく、ヒドロキシ基が最も好ましい。

【0069】  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ は共同して環を形成してもよく、例えば、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ が共同してジエリジル基を形成してもよい。1及びmは各々0

～4の整数を表すが、0又は1であることが染料の合成し易さ等の点で好ましく、1であることが分光吸収特性の点で特に好ましい。

【0070】一般式(9)で表される染料としては、前

出の例示染料(2)～1～(2)～14及び(9)～1

5等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0071】

【化27】

(9)～15



【0072】続いて、一般式(10)及び一般式(11)で示される色素について述べる。一般式(10)において、 $Z_1$ 又は $Z_2$ によって完成される環としては、例えばベンゼン、ナフタレン、ピリジン、キノリン、ピラジン、キノキサリン等の環を挙げることができる。

又、これらの環上には、更に置換基 ( $R^{10}$ とする) を有してもよい。このような置換基としては、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。そして、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 上に結合される上記置換基の数 ( $p$ ) は、通常、0～4程度が好ましい。尚、 $p$ が2以上である時、複数の $R^{10}$ は同じであっても異なってもよい。

【0073】  $R^{10}$ の中でも、ハロゲン原子 (弗素、塩素等)、シアノ基、置換もしくは非置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基 (メトキシ、エトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエトキシ等)、炭素原子数6～20の置

換もしくは非置換のフェノキシ基 (フェノキシ、3, 5-ジクロロフェノキシ、2, 4-ジブチロベンチルフェノキシ等)、置換もしくは非置換の炭素原子数1～20のアルキル基 (メチル、エチル、トリーブチル、ヘンチル、オクタデシル、シクロヘキシル等)、炭素原子数6～20の置換もしくは非置換のフェニル基 (フェニル、4-メチルフェニル、4-トリフルオロメチルフェニル、3, 5-ジクロロフェニル等) 等が好ましい。

【0074】  $R_1$ 及び $R_2$ は、炭素原子数1～20のアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、これらは同一でも異なってもよい。 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ更に置換基を有していてもよい。これらの置換基の中でも、シー・ハンシュ (C. Hansch) 等によって提唱されている疎水性パラメーターである $\sigma$ が-1、0～1.5の範囲である置換基が好ましい。尚、疎水性パラメーター $\sigma$ は下記の文献に従って算出することができる。

(1) シー・ハンシュ：ジャーナル・オブ・メディカル・ケミストリー (C. Hansch: J. Med. Chem.), 16巻, 1207頁 (1973年)。

(2) シー・ハンシュ：同誌, 20巻, 304頁 (1977年)。

【0075】  $R_1$ 、 $R_2$ は、置換もしくは非置換のフェニル基、置換もしくは非置換の炭素原子数1～8の低級アルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素原子数2～8の低級アルケニル基が好ましく、これらの置換基は、上記疎水性パラメーター $\sigma$ が-1、0～1.5の範囲であることが好ましい。

【0076】  $R_3$ 、 $R_4$ は有する置換基としては、ハロゲン原子 (弗素、塩素、臭素、碘素等)、置換もしくは非置換のフェニル基 (フェニル、m-クロロフェニル、p-メチルフェニル等)、アルキルチオ基 (メチルチオ、ブチルチオ等)、置換もしくは非置換のフェニルチオ基 (フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メチルフェニルチオ等)、アルコキシ基 (エトキシ、ブトキシ等) 等が好ましい。これらの中でも、特に炭素原子数2～8の非置換のアルキル基、又は炭素原子数2～8の非置換のアルケニル基が好ましい。

【0077】  $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ で表される低級アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

【0078】  $L_1$ で表される3個の連結基としては、3個の置換もしくは非置換のメチン基、又は2、5もしくは7個の置換もしくは非置換のメチン基が共役二重結合により連結されて生じる共役系の連結基であることが好ましいが、下記(L-11)～(L-19)で表される基が好ましい。

【0079】

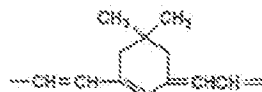
【化28】

39  
(L-11)

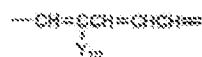
(L-13)



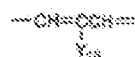
(L-15)



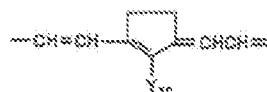
(L-17)



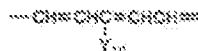
(L-19)



(L-12)



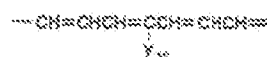
(L-14)



(L-16)



(L-18)



【0080】式中、Y<sub>10</sub>は水素原子又は1個の基を表し、例えばメチル基等の低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基及びベンジル基等のアラルキル基、メトキシ基等の低級アルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、モルホリノ基、イミダゾリジノ基及びエトキシカルボニルピペラジノ基等の置換アミノ基、アセトキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、メチルチオ基等のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基及び希素、塩素、臭素等のハロゲン原子等が好ましい。

【0081】L<sub>1</sub>で表される連結基の中でも、(L-1)及び(L-12)で表される基が最も好ましい。

【0082】X<sub>1</sub>で表される陰イオンは1個又は2個の陰イオンである。具体的に、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>等のハロゲンイオン、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>等のアルキル硫酸イオン、パトルエンスルホン酸イオン、ナフタレン-1、5-ジスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、オクタンスルホン酸イオン、p-タクロ安息香酸イオン、

トリフルオロ酢酸イオン、硫酸イオン、琥珀酸イオン等のカルボン酸イオン、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>、タングステン酸イオン、タングストリン酸イオン等のヘテロポリ酸イオン、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ピクリン酸イオン等のフェノラートイオン等が好ましい。これらの中でも、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>等のハロゲンイオン、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、パトルエンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、プタンスルホン酸イオン、ナフタレン-1、5-ジスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等のスルホン酸イオン、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>等がより好ましく、これら中でも、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>等が特に好ましい。

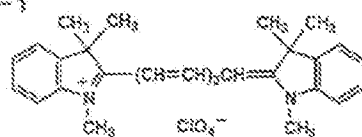
【0083】一般式(10)で表されるインドレニン系色素の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0084】

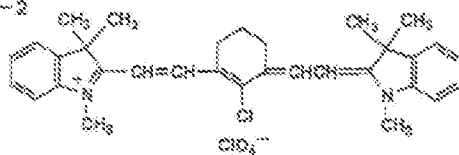
【化29】

41

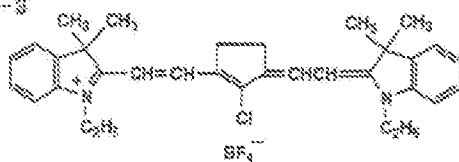
(10)-1



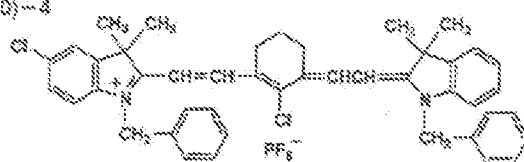
(10)-2



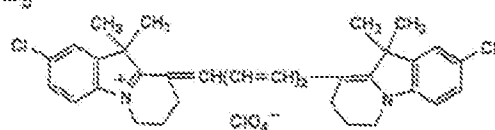
(10)-3



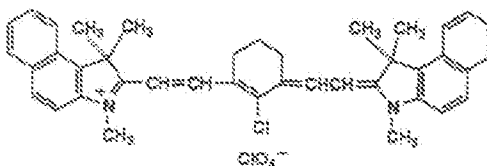
(10)-4



(10)-5



(10)-6

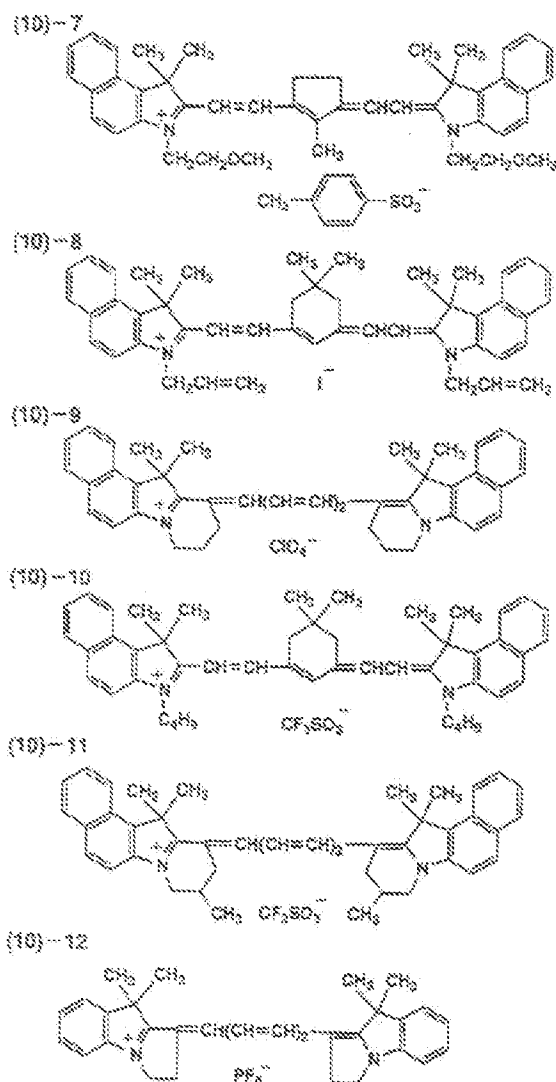


【0085】

【0086】

43

44



【0086】これら薬性インドレニン系化合物は、通常、カルボンアニン色素を合成する場合と同様に合成することができる。即ち、複素環エナミンを、 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{H}=\text{CHCH}=\text{CHCH}(\text{OCH}_3)_2$ 等のアセタール類、あるいは $\text{PhN}=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})\text{NHPh}$ で表される化合物等と反応させることによって容易に合成できる。ここでPhはフェニル基を表す。又、これらの化合物の合成方法については、例えば特開平5-116450号の記載等を参照することができる。

【0087】一般式(11)において、 $Z_{13}$ 又は $Z_{14}$ によって完成される環としては、例えばベンゼン、ナフタレン、ピリジン、キノリン、ピラジン、キノキサリン等の環を挙げることができる。該 $Z_{13}$ 、 $Z_{14}$ 上には、更に置換基 $R_{13}$ を有してもよい。このような置換基としては、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルボニル基、アリールカル

ボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボン酸基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、シアノ基、ニトロ基等の種々の置換基を挙げることができる。そして、 $Z_{13}$ 、 $Z_{14}$ 上に有する上記置換基の数(p)は、通常、0~4程度が好ましい。尚、pが2以上の時、複数の $R_{13}$ は同じであっても異なってもよい。

【0088】 $R_{13}$ で表される置換基の中でも、ハロゲン原子(弗素、塩素等)、シアノ基、置換もしくは非置換の炭素原子数1~20のアルコキシ基(メトキシ、エトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエトキシ等)、炭素原

子数6～20の置換もしくは非置換のフェノキシ基（フェノキシ、3，5-ジクロロフェノキシ、2，4-ジ-  
ターペンチルフェノキシ等）、置換もしくは非置換の炭  
素原子数1～20のアルキル基（メチル、エチル、1-  
ブチル、1-ペンチル、オクタデシル、シクロヘキシル  
等）、炭素原子数6～20の置換もしくは非置換のフェ  
ニル基（フェニル、4-メチルフェニル、4-トリフル  
オロメチルフェニル、2，5-ジクロロフェニル等）等  
が好ましい。

【0089】 $Y_1$ 及び $Y_2$ は各々、-O-、-S-、-S-  
e-、-N(R<sub>17</sub>)-、-C(R<sub>18</sub>)(R<sub>19</sub>)-、又は  
-C(R<sub>20</sub>)=C(R<sub>21</sub>)-を表すが、R<sub>17</sub>～R<sub>21</sub>で表  
される基としては、置換もしくは非置換の、アルキル  
基、アリール基又はアルケニル基が好ましく、特にアル  
キル基が好ましい。R<sub>17</sub>～R<sub>21</sub>で表される基の炭素原子  
数は1～30が好ましく、特に1～20が好ましい。

【0090】又、これらR<sub>17</sub>～R<sub>21</sub>で表される基が更に  
置換基を有する場合には、該置換基としては、スルホン  
酸基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミド  
基、アルキルスルホンアミド基、アルコキシカルボニル  
基、アルキルアミノ基、アルキルカルボモイル基、アル  
キルスルファモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ  
基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキル基、ア  
リール基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基等  
が挙げられる。これら置換基の中でも、ハロゲン原子

（弗素、塩素等）、シアノ基、置換もしくは非置換の炭  
素原子数1～20のアルコキシ基（メトキシ、エトキ  
シ、ドデシルオキシ、メトキシエトキシ等）、炭素原子  
数6～20の置換もしくは非置換のフェノキシ基（フェ  
ノキシ、3，5-ジクロロフェノキシ、2，4-ジ-  
ターペンチルフェノキシ等）、置換もしくは非置換の炭  
素原子数1～20のアルキル基（メチル、エチル、1-  
ブチル、1-ペンチル、オクタデシル、シクロヘキシル  
等）又は炭素原子数6～30の置換もしくは非置換のフェ  
ニル基（フェニル、4-メチルフェニル、4-メチル  
フェニル、4-トリフルオロメチルフェニル、2，5-  
ジクロロフェニル等）が特に好ましい。

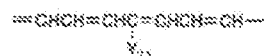
【0091】R<sub>17</sub>～R<sub>21</sub>としては、炭素原子数1～8の  
非置換アルキル基が最も好ましく、 $Y_1$ 及び $Y_2$ としては  
-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>が特に好ましい。

【0092】 $L_1$ は、5個もしくは7個のメチン基が共  
役二重結合によって連結されて生じる3個の連結基を表  
し、置換されてもよい。即ち、 $L_2$ は、メチン基が共役  
二重結合で連結されて生じるヘキサメチン基、あるいは  
ヘプタメチン基等を表すが、具体的には下記（L-2  
1）～（L-26）で表される基が好ましい。

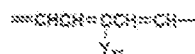
【0093】

【化31】

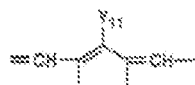
(L-21)



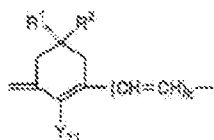
(L-22)



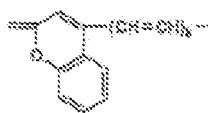
(L-23)



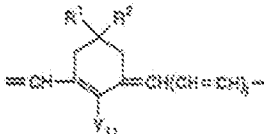
(L-24)



(L-25)



(L-26)



【0094】これらの中でも、（L-21）、（L-2  
3）、（L-24）、（L-25）及び（L-26）と  
して例示されるトリカルボシアンを形成する連結基が  
特に好ましい。式中、 $Y_{11}$ は水素原子又は1個の基を表  
す。 $Y_{11}$ で表される1個の基としては、低級アルキル基  
（メチル等）、低級アルコキシ基（メトキシ等）、置換  
アミノ基（ジメチルアミノ、ジフェニルアミノ、メチル  
フェニルアミノ、モルホリノ、イミダゾリジン、エトキ  
ンカルボニルピペラジン等）、アルキルカルボニルオキ  
シ基（アセトキシ等）、アルキルチオ基（メチルチオ  
等）、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子（弗素、塩  
素、弗素等）等が好ましい。 $Y$ の中でも、特に好ましい  
のは水素原子であり、 $R^1$ 及び $R^2$ のうち特に好ましいも  
のは、各々、水素原子又は低級アルキル基（メチル等）  
である。又、（L-24）～（L-26）において、 $k$   
は1又は2であり、 $j$ は0又は1である。

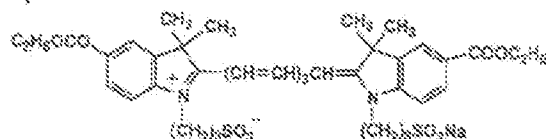
【0095】一般式（11）の中で、 $L_1$ 及び $L_2$ は各々  
2個の連結基を表すが、好ましくは置換もしくは非置換  
の炭素原子数1～20のアルキレン基を表す。例えばエ

47

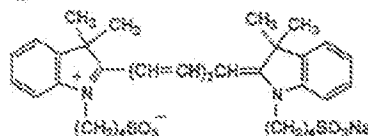
チレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられる。X<sup>12+</sup>で表される陽イオンとしては、金属イオン (Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>)、アンモニウムイオン (トリエチルアンモニウム等)、ピリジニウムイオン等が挙げられる。

【0096】一般式(11)で表されるトリ又はテトラ

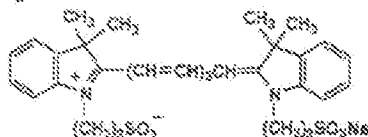
(11)-1



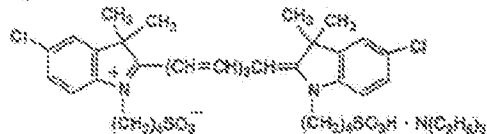
(11)-2



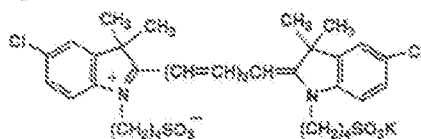
(11)-3



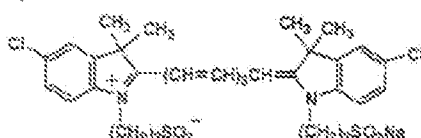
(11)-4



(11)-5



(11)-6



【0098】

【化23】

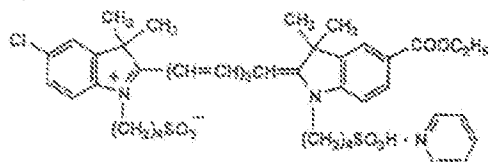
48

カルボシアニン系色素の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

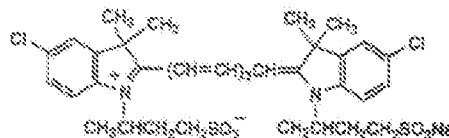
【0097】

【化22】

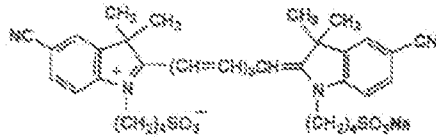
(11)-7



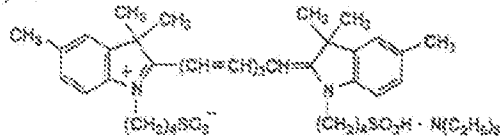
(11)-8



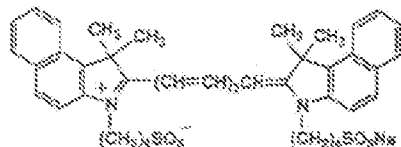
(11)-9



(11)-10



(11)-11



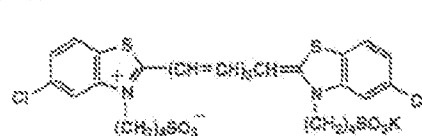
(11)-12



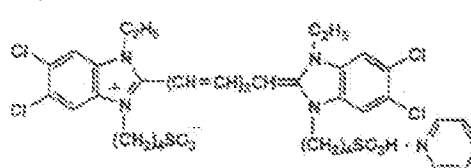
【0099】

【化34】

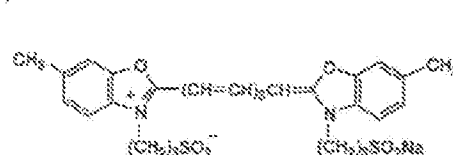
(11)-13



(11)-14



(11)-15



【0100】上記化合物は、通常、カルザレン系色素を合成する場合と同様に合成することができる。即ち、前記インドレニン系色素の場合と同様である。

【0101】光熱変換層のバインダーとしては、アクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体のホモポリマー及びコポリマーであるアクリル樹脂、ポリスチレン、前記アクリル樹脂とポリスチレンの共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、エチレン酢酸ビニル共重合体、ウレタン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリアクリン類、ポリアセチレン類や、T<sub>g</sub>（ガラス転移点）、融点、熱変形温度等が高い耐熱性樹脂、例えばポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリスルホネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレート、アラムド、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレン、ポリフェニレンスルフィド、熱硬化樹脂、液晶ポリマー、ポリブチレンテレフタレート、ポリチオフェン、ポリピロール類及びこれらの誘導体、又はこれらの混合物から成るポリマー化合物を使用することができる。

【0102】光熱変換物質として前記一般式(10)又は(11)の色素を使用する場合、バインダーとして溶解可能性のポリイミド樹脂の使用が好ましい。ポリイミド樹脂を光熱変換層を形成するバインダーの50質量%以上使用することが好ましいが、勿論100質量%でもよい。ポリイミドとしては、特開平11-334230号、同11-334231号、特開2000-1053号等に記載のものが好ましい。

【0103】又、水溶性ポリマーも用いることができる。水溶性ポリマーはインク層との親和性も良く、又、

51

レーザー照射時の耐熱性が良く、過度な加熱に対しても飛散が少ない点で好ましい。水溶性がリマーを用いる場合には、光熱変換物質を（スルホ基の導入等により）水溶性に変性したり、水系分散することが望ましい。

【0104】又、光熱変換層へ各種の離型剤を含有させることで、光熱変換層とインク層との剥離性を上げて脱度を向上させ、界面活性剤を含有させることで塗布性を改良することができる。具体的には、シリコン系離型剤（ポリオキシアルキレン変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル等）、弗素系界面活性剤（パーフルオロ燐酸エステル系界面活性剤等）、ノニオン系、カチオン系、アニオン系の界面活性剤等が有効である。

【0105】本発明に用いられる光熱変換層の膜厚は0.05～3 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは0.1～1.0 $\mu\text{m}$ である。本発明の構成①における光熱変換層の露光波長における光透過率が30%以下であり、かつ該光熱変換層の厚さ1 $\mu\text{m}$ 当たりの吸光度が3.0以上であることが好ましいが、前記光透過率の下限は1%、吸光度の上限は10.0、好ましくは8.0である。

【0106】光熱変換層の形成方法としては、リバースコーター、エクストルージョンコーター、スライドホッパーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、ワイヤーバー等、公知の方法で直接塗工するか、又は特開平6-199043号に記載の方法により形成することができる。

【0107】（金属蒸着層）金属蒸着層としては、特開昭52-20842号に記載の金、銀、アルミニウム、クロム、ニッケル、アンチモン、タタル、ビスマス、セレン等のメタルブラック蒸着層の他、周期律表のIb、IIb、IIa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIb及びVIII族の金属元素、並びにこれらの合金、又はこれらの元素とIa、IIa及びIIIb族の元素との合金、あるいはこれらの混合物の蒸着層が挙げられ、特に望ましい金属にはAl、Cr、Ni、Bi、Sn、In、Zn及びこれらの合金、又はこれらの金属と周期律表のIa、IIa及びIIIb族の元素との合金、又はこれらの混合物が含まれる。適当な金属酸化物又は硫化物には、Al、Bi、Sn、In、Zn、Ti、Cr、Mo、W、Co、Ir、Ni、Pb、Pr、Cu、Ag、Au、Zr又はTaの化合物、又はこれらの混合物がある。更には、金属フタロシアニン類、金属ジチオレン類、アントラキノン類の蒸着層も挙げられる。好ましくはAl、Ni、Ag、Cuである。

【0108】本発明においては、高融点金属を用いて金属蒸着層を形成してもよい。高融点金属としては、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W等が挙げられるが、好ましくはCr、Tiである。

【0109】蒸着層の膜厚は500nm以内が好ましい。蒸着層の光線透過率は、市販の光線透過率計、分光

52

光度計などを用いて測定する。

【0110】（接着層）光熱変換層もしくは金属蒸着層が、支持体との接着性に劣る場合は、レーザー照射時又は感熱転写後に、中間転写媒体から熱転写記録材料を剥離する際、剥離がれを粗し、画像欠陥、画像汚れ、色漏り（色相のずれ）を発生させることがあるので、光熱変換層もしくは金属蒸着層と支持体との間に接着層を設けることも可能である。

【0111】接着層としては、従来公知の物質、例えばポリエステル、ウレタン、ゼラチン等が特に制限なく使用でき、接着層を設ける方法としては、樹脂溶液塗布、水系ラテックス塗布、ホットメルト塗布などが挙げられる。接着層が厚すぎると光熱変換機能が低下するので、接着層は薄い方が好ましいが、過度に薄い場合には光熱変換層もしくは金属蒸着層の剥離がれを抑制できなくなるので、好ましい膜厚は0.1～0.5 $\mu\text{m}$ である。

【0112】一般的には、支持体作製時に接着層を設けるのが、コスト、安定性等の面から有利であり、この点から、例えばアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン/酢酸ビニル樹脂などのラテックスを塗設する方法が好ましいが、特にこれらに限定されない。この様な接着層付きのベースフィルムが各社から発売されており、これらを使用することも好ましい。

【0113】（インク層）インク層は主として着色剤とバインダーから成る。感熱転写法において、インク層は、加熱時に溶解又は軟化して着色剤とバインダー等を含有する層ごと転写可能な層であり、完全な熔融状態で転写しなくてもよい。

【0114】上記着色剤としては、例えば無機顔料（二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化亜鉛、ブルシアンプルー、酸化カドミウム、酸化鉄ならびに鉛、亜鉛、バリウム及びカルシウムのクロム酸塩等）及び有機顔料（アゾ系、チオインゴ系、アントラキノン系、アントランスロン系、トリフェンジオキサジン系の顔料、バット染料顔料、フタロシアニン顔料及びその誘導体、キナクリドン顔料等）等の顔料ならびに染料（酸性染料、直接染料、分散染料、油溶性染料、含金属油溶性染料又は昇華性色素等）を挙げることができる。具体的には、カラーブルー材料とする場合、イエロー、マゼンタ、シアンが、それぞれC、I、21096又はC、I、21090、C、I、15860:1、C、I、74160の顔料が好ましく用いられる。

【0115】インク層における着色剤の含有率は、所望の塗布膜厚で所望の濃度が得られるように調整すればよく、特に限定されないが、通常、5～70質量%の範囲内にあり、好ましくは10～60質量%である。

【0116】本発明の構成①、②中、インク中に光熱変換物質を、該インク層の厚さ1 $\mu\text{m}$ 当たりの吸光度2.0以上となるよう含有することが好ましいが、該吸光度



53

の上限は10.0、好ましくは8.0である。

【0117】インク層のバインダーとしては、熱溶解性物質、熱軟化性物質、熱可塑性樹脂等を挙げることができる。熱溶解性物質は、通常、溶媒M1A-2型を用いて測定した融点が40～150℃の範囲内にある固体又は半固体の物質である。具体的には、カルナウバ蠟、木蠟、オウリキュリー蠟、エスバル蠟等の植物蠟；蜜蠟、昆虫蠟、セラック蠟、鯨蠟等の動物蠟；パラフィンワックス、マイクロクリスタルワックス、ポリエチレンワックス、エステルワックス、酸ワックス等の石油蠟；並びにモンタン蠟、オゾケライト、セレンシ等の鉱物蠟等のワックス類を挙げることができ、更にこれらのワックス類などの他に、パルミチン酸、ステアリン酸、マルガリン酸、パヘン酸等の高級脂肪酸；パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、パヘニルアルコール、マルガニルアルコール、ミリシルアルコール、エイコサノール等の高級アルコール；パルミチン酸セチル、パルミチン酸ミリシル、ステアリン酸セチル、ステアリン酸ミリシル等の高級脂肪酸エステル；アセトアミド、プロピオン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アミドワックス等のアミド類；並びにステアリルアミン、パヘニルアミン、パルミチルアミン等の高級アミン類などが挙げられる。又、熱可塑性樹脂としては、スチレン系樹脂、エチレン系共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、ロジン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、アイソノマー樹脂、石油系樹脂、及び特開平6-312583号に記載のインク層バインダー用樹脂等が挙げられ、特に、融点又は軟化点が70～150℃の樹脂が好ましく用いられる。又、本発明では、上記の熱可塑性樹脂以外に天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ジエン系コポリマー等のエラストマー類；エステルゴム、ロジンマレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂、水添ロジン等のロジン誘導体；並びにフェノール樹脂、テルベン樹脂、シクロヘンタジエン樹脂、芳香族系炭化水素樹脂等の高分子化合物などを用いることもできる。

【0118】上記熱溶解性物質及び熱可塑性物質を適宜に選択することにより、所望の熱軟化点あるいは熱溶解点を有する熱可塑性を有するインク層を形成することができる。熱分解性の高いバインダーを使用することにより、アブレーション処理による画像形成も可能である。かかるバインダーとしては、平衡条件下で測定された時に、望ましくは200℃以下の温度で急速な熱分解的熱分解を経るポリマー物質が挙げられ、具体的にはニトロセルロース類、ポリカーボネート類及びJ. M. フレチエット (Fréchet)、F. ボーチャード (Bouchard)、J. M. ホーリハン (Hou-

54

llihan)、E. クリクズク (Kryczka) 及び E. エイクラー (Eichler) : J. イメージング・サイエンス (Imaging Science)、30 (2)、59～64 (1986) に報告されているタイプのポリマー類、及びポリウレタン類、ポリエステル類、ポリオルトエステル類、及びポリアセタール類、並びにこれらの共重合体が含まれる。又、これらのポリマーは、その分解メカニズムと共に、上述のホーリハン等の報告書により詳細に示されている。原料の純度を揃えることで高濃度が得られることは特開昭63-158692号に開示されているが、原料の分散性を確保し、良好な色再現を得るために、各種分散剤を使用することが有効である。その他の添加剤としては、インク層の可塑化により感度アップを図る可塑剤の添加、インク層の塗布性を向上させる界面活性剤の添加、インク層のプロッキングを防止するサブミクロンからミクロンオーダーの粒子 (マット材) の添加が可能である。

【0119】好ましいインク層の厚さは0.2～2μm、更に好ましくは0.2～1.5μmである。特に、0.3μm以下とすることで高濃度が得られることが確認されているが、使用するバインダーや着色剤の種類、その混合比などによりインク層の薄膜転写性が異なるので、最適な膜厚範囲は感度と解像度のバランス、その他所望の画像再現性能により選択する。

【0120】(支持体) 支持体としては、剛性を有し、寸法安定性が良く、平滑性に優れ、色材の際の熱に耐えるものならば何でもよく、具体的には、紙、コート紙、合成紙 (ポリプロピレン、ポリスチレン、もしくはそれらを紙と貼り合せた複合材料) 等の各種紙類、塩化ビニル系樹脂シート、ABS樹脂シート、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアクリレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリサルホンフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム、シジブオクタックポリスチレン、延伸ナイロンフィルム、ポリアセタートフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム等の単層、あるいは、それらを2層以上積層した各種プラスチックフィルム又はシート、各種のセラミックス類で形成されたフィルム又はシートが挙げられる。

【0121】これらの支持体には、寸法安定化、帯電防止等の各種加工を施すこともできる。帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性微粒子の他、「11290の化学商品」化学工業日報社、875～876頁等に記載の化合物などが広く用いられる。更に、これらの支持体には従来公知の表面改質処理を行ってもよい。これらの表面改質処理としては、大気放射

33

処理、硫酸処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー放電処理などが挙げられる。

【0122】レーザー光を感光記録材料層から照射して画像を形成するのであれば、支持体は透明であることが望ましい。重ね合わせの容易さから、感光記録材料の支持体の厚みは中間転写媒体のそれより薄いことが好ましく、一般には30～150 $\mu$ m程度が好ましく、更に好ましくは50～100 $\mu$ mである。

【0123】(バックコート層) 前記支持体の裏面(インク層を設けた表面とは反対側の面)には、走行安定性、帯電防止等の機能を付与するために、バックコート層(BCL層)を設けることができる。バックコート層に用いられるバインダーとしては、ゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルセルロース、芳香族ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、弗素樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン変性シリコン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、テフロン(F)樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリビニルアセテート、ポリカーボネート、有機燐化合物、芳香族エステル類、フッ化ポリウレタン、ポリエーテルスルホン等の汎用ポリマーを使用することができる。バックコート層のバインダーとして架橋可能な水溶性バインダーを用い、これを架橋させると、マット材の粉落ち防止やバックコートの耐擦性の向上に効果がある。又、保存時のブロッキングにも効果が大きい。この架橋手段は、用いる架橋剤の特性に応じて、熱、活性光線、圧力の何れか一つ又は組合せなどを特に限定なく採用することができる。場合によっては、支持体への接着性を付与するため、支持体のバックコート層を設ける側に任意の接着層を設けてもよい。又、バックコート層にはマット材を含有させてもよい。バックコート層に好ましく添加されるマット材としては、有機又は無機の微粒子が使用できる。有機系マット材としては、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、その他のラジカル重合系ポリマーの微粒子、ポリエステル、ポリカーボネート等、縮合ポリマーの微粒子が挙げられる。

【0124】バックコート層は0.5～5 $g/m^2$ 程度の付量で設けられることが好ましい。0.5 $g/m^2$ 未満では散布性が不安定で、マット材の粉落ち等の問題が生じ易い。又、5 $g/m^2$ を大きく超えて散布されると好適なマット材の粒径が非常に大きくなり、保存時にバックコートによるインク層面のエンボス化が生じ、特に露部のインク層を転写する熱転写では記録画像の抜けやムラが生じ易くなる。

【0125】マット材は、その数平均粒径がバックコート層のバインダーのみの膜厚よりも1～20 $\mu$ m大きい

36

ものが好ましい。マット材の中でも、2 $\mu$ m以上の粒径の粒子が1 $mg/m^2$ 以上必要で、好ましくは2～600 $mg/m^2$ である。これによって特に異物故障が改善される。又、粒径分布の標準偏差を数平均粒径で割った値 $\sigma/\bar{x}_n$ (=粒径分布の変動係数)が0.3以下となるような粒径分布の狭いものを用いることで、異常に大きい粒径を有する粒子により発生する欠陥を改善できる上、より少ない添加量で所望の性能が得られる。この変動係数は0.15以下であることが更に好ましい。

【0126】バックコート層には、シート供給時の巻取ロールとの摩擦帯電による異物の付着を防止するため、帯電防止剤を添加することが好ましい。帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性微粒子の他、「11299の化学商品」化学工業日報社、975～976頁等に記載の化合物などが広く用いられる。バックコート層に併用できる帯電防止剤としては、上記の物質の中でも、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化錫などの金属酸化物、有機半導体などの導電性微粒子が好ましい。特に、導電性微粒子を用いることは、帯電防止剤のバックコート層からの剥離がなく、環境によらず安定した帯電防止効果が得られるために好ましい。又、バックコート層には、遮光性や耐擦性を付与するために、各種活性剤、シリコンオイル、弗素系樹脂等の耐擦剤などを添加することも可能である。

【0127】(中間転写媒体) 本発明の中間転写媒体は、支持体の一方の表面に少なくともクッション層と受像層を順次積層した構成から成り、必要に応じて他方の表面にバックコート層を有してなる。又、受像層とクッション層との間に耐擦層を設けることもできる。尚、本発明の中間転写媒体については、特開平11-243093号に記載されるものをそのまま使用できる。

【0128】(画像記録方法) 本発明の画像記録方法は、インク層の転写は溶融型転写、アブレーションによる転写、昇華型転写の何れでもよく、レーザービームを熱に変換し、その熱エネルギーを利用してインク層を被記録媒体上に転写することにより画像を形成する方法である。中でも、溶融、アブレーション型は、印刷に類似した色相の画像を形成するという点で好ましい。更に詳述すると、本発明のレーザー熱転写記録方法は、ロール巻された記録材料及び被記録媒体の受像フィルムを、繰出部から順次繰り出し、受像フィルム及び記録材料を順に露光ドラムに巻掛けて減圧密着により保持し、記録材料の裏面から画像ゲートに応じてレーザービームを照射し、記録材料中にてレーザービームを吸収、これを熱に変換し、変換した熱により記録材料から受像フィルムへ画像を転写形成する方法である。

【0129】レーザー光源としては、半導体レーザー、YAGレーザー、炭酸ガスレーザー、ヘリウム・ネオンレーザー等が挙げられるが、特に半導体レーザーが好ま

しい。半導体レーザーの中では、光効率を大幅に低下させることなく、焦点において $1/\mu^2$ 直径が数〜数十 $\mu\text{m}$ に絞り込み易いものとして、所謂シングルモード・レーザーダイオードを用いることが好ましい。レーザーの走査方法としては、円筒外面走査、円筒内面走査、平面走査などがある。円筒外面走査では、記録材料を外面に巻き付けたドラムを回転させながらレーザー露光を行い、ドラムの回転を主走査とし、レーザー光の移動を副走査とする。円筒内面走査では、ドラムの内面に記録材料を固定し、レーザービームを内側から照射し、光学系10の一部又は全部を回転させることにより円筒方向に主走査を行い、光学系の一部又は全部をドラムの軸に平行に直線移動させることにより軸方向に副走査を行う。平面走査では、ザリゴンミラーやガルバノミラーとfθレンズ等を組み合わせてレーザー光の主走査を行い、記録媒体の移動により副走査を行う。円筒外面走査及び円筒内面走査の方が光学系の精度を高め易く、高密度記録には\*

\*適している。複数の発光素子を同時に使用する。所謂マルチチャンネル露光の場合、円筒外面走査が最も適している。

## 【0130】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の態様はこれらに限定されない。尚、特に断りない限り、実施例中の「部」は「質量部」を表す。

## 【0131】実施例1

以下のようにして熱転写フィルム1〜4を作製した。

【0132】〈熱転写フィルム1〉厚さ $73\mu\text{m}$ の透明PET（三菱ゼリエステル社製；T100、#75）を支持体として、下記組成の光熱変換層塗布液1をワイヤーコーティングにて塗布・乾燥し、乾燥後の付量が $0.4\text{g}/\text{m}^2$ の光熱変換層を形成した。この層の露光波長（ $808\text{nm}$ ）における光透過率は60%であり、膜厚 $1\mu\text{m}$ 当たりの吸光度は0.6であった。

## (光熱変換層塗布液1)

ブチラール樹脂（アンカブチラール#6000-C；電気化学工業製）

4.26部

例示化合物P-1

0.2部

ザリオンシアナート（スミジュールN3300；住友バイエルウレタン社製）

0.44部

メチルエチルケトン（MEK）

57.0部

シクロヘキサノン

38.0部

光熱変換層を塗布したものを $55^\circ\text{C}$ に調整した乾燥設備内で24時間保存した後、この光熱変換層上に、露光波長（ $808\text{nm}$ ）における光透過率が50%であるアルミニウム蒸着層を設けた。

※

※【0133】更に、この蒸着層上に、下記組成のマゼンタインク層塗布液1をワイヤーコーティングで塗布・乾燥し、乾燥後の付量が $0.6\text{g}/\text{m}^2$ のインク層を形成して熱転写フィルム1とした。

## (マゼンタインク層塗布液1)

マゼンタ原料分散物（ブリリアントカーミン6Bの15部を、分散剤4.5部でMEK80.5部に分散したもの）

13.86部

スチレン樹脂（ハイマーST-95；三洋化成工業社製）

4.63部

アクリル樹脂（ダイナールBE-102；三菱レイヨン社製）

0.40部

スチレン-ブタジエンブロック共重合体（KRATON D-1101CU；シェルジャパン社製）

0.24部

弗素系界面活性剤（メガファックF-170K；大日本インキ化学工業社製）

0.09部

メチルエチルケトン

16.38部

シクロヘキサノン

64.40部

〈熱転写フィルム2〉下記組成の光熱変換層塗布液2を用いた以外は熱転写フィルム1と同様にして熱転写フィルム2を作製した。この光熱変換層の露光波長（ $808$

$\text{nm}$ ）における光透過率は30%であり、膜厚 $1\mu\text{m}$ 当たりの吸光度は2.5であった。

## (光熱変換層塗布液2)

ブチラール樹脂（アンカブチラール#6000-C；前出）

3.97部

例示化合物（1）-12

0.63部

ザリオンシアナート（スミジュールN3300；前出）

0.4部

メチルエチルケトン

57.0部

シクロヘキサノン

38.0部

59

〔熱転写フィルム3〕熱転写フィルム1の光熱変換層塗布液1を下記組成の光熱変換層塗布液3に変更した以外は熱転写フィルム1と同様に光熱変換層を形成し、

(光熱変換層塗布液3)

ポリイミド樹脂 (リカコートSN-20 (新日本理化社製) 202, 7部

例示化合物 (10) -1 7, 3部

界面活性剤 (メガファックP-177 (大日本インキ化学工業社製)

1, 0部

N-メチル-2-ピロリドン

2000, 0部

上記光熱変換層上に光線透過率が20%であるクロム酸層を設けた後、熱転写フィルム1と同様にインク層を形成して熱転写フィルム3とした。

【0134】〔熱転写フィルム4〕熱転写フィルム1のアルミニウム蒸着層 (光線透過率50%) をニッケル蒸着層 (光線透過率15%) に変更した以外は、熱転写フィルム3と同様に熱転写フィルム4を作製した。

【0135】比較例1

以下のように熱転写フィルム5を作製した。

【0136】〔熱転写フィルム5〕厚さ75 $\mu$ mのPETフィルム (T100, #75 (前出)) に、下記組成の第20

(バックコート層塗布液1)

ポリビニルアルコール (ゴーセノールEG-30 (日本合成化学工業社製)

79, 0部

弗素化合物 (ユニダインTGS10 (ダイキン工業社製, 樹脂分18%)

5, 0部

帯電防止剤 (エフコール214 (松本油脂製薬社製)

10, 0部

PMMA樹脂粒子 (体積平均粒径5, 5 $\mu$ m)

6, 0部

水

90, 0部

PMMA: ポリメチルメタクリレート

(クッション層塗布液1)

スチレン-エチレン-ブテン-スチレン共重合体 (KEATON G1657

(シェルジャパン社製)

14, 0部

タッキファイヤー (スーパーエステルA100 (荒川化学工業社製)

6, 0部

メチルエチルケトン

10, 0部

トルエン

80, 0部

(光熱変換層塗布液4)

ポリビニルアルコール (ゴーセノールEG-30 (前出))

6, 0部

カーボンブラック分散物 (SD-9920 (大日本インキ化学工業社製)

4, 0部

弗素系界面活性剤 (サーフロンS-383 (旭硝子社製)

0, 2部

水

490, 0部

次いで、光熱変換層の上に前記マゼンタインク層塗布液1をワイヤーバーにより塗布・乾燥して、乾燥後の厚みが0, 5 $g/m^2$ のインク層を形成し、熱転写フィルム5とした。

【0137】〔受像フィルムの作製〕以下のようにして受像フィルムを作製した。

(バックコート層塗布液2)

ポリエステル樹脂 (バイロン200 (東洋紡績社製)

9, 0部

60

た。この層の露光波長 (808nm) における光線透過率は30%であり、膜厚1 $\mu$ m当たりの吸光度は2, 5であった。

10部バックコート層塗布液1をワイヤーバーにて1, 0 $g/m^2$ の乾燥付量になるように塗布・乾燥した後、バックコート層と反対の面に、下記組成のクッション層塗布液1をリバースロールコーターによって塗布・乾燥して、乾燥後の厚みが6 $\mu$ mのクッション層を形成し、このクッション層の上に、更に下記組成の光熱変換層塗布液4をワイヤーバーにより塗布・乾燥し、乾燥後の付量が0, 7 $g/m^2$ の光熱変換層を形成した。この層の露光波長 (808nm) における光線透過率は18%であり、膜厚1 $\mu$ m当たりの吸光度は1, 2であった。

【0138】厚さ100 $\mu$ mの透明PET (三菱ポリエステル製; T100, #100) を支持体として、下記組成のバックコート層塗布液2をワイヤーバーコーティングにて塗布・乾燥し、乾燥後の付量が2 $g/m^2$ のバックコート層を形成した。

61	62
PMMA樹脂粒子 (MX-1000; 綜研化学社製)	0.3部
カーボンブラック12%MEK分散物 (MHIブラック#273; 樹脂化学社製)	3.6部
シリコンオイル (X-34-8300; 信越化学社製)	2.0部
シクロヘキサノン	40.0部
トルエン	20.0部
メチルエチルケトン	27.1部
上記バックコート層の裏面に、下記組成のクッション層を形成し、乾燥後の付量が $15\text{ g/m}^2$ のクッション層を形成した。 (クッション層塗布液2)	
ポリエチレンラテックス (ハイテックS-7024; 東邦化学工業社製)	90.0部
純水	10.0部
上記クッション層の上に、下記組成の中間層塗布液をワイヤーバーコーティングにて塗布・乾燥し、乾燥後の付量が $3\text{ g/m}^2$ の中間層を形成した。 (中間層塗布液)	
エチルセルロース [STD10 (PREM); ダウケミカル社製]	13.0部
エタノール	87.0部
上記中間層の上に、下記組成の受像層塗布液をワイヤーバーコーティングにて塗布・乾燥し、乾燥後の付量が $20\text{ g/m}^2$ の受像層を形成した。 (受像層塗布液)	
アクリル樹脂ラテックス (ロドゾールA5801; 日本NSC社製、樹脂分5%)	23.0部
PMMA樹脂粒子の30%水分分散液 (MX-405; 綜研化学社製)	1.8部
希釈化合物 (ユニダインTG810; ダイキン工業社製、樹脂分18%)	4.2部
1-プロピルアルコール	9.0部
水	60.0部
<p>〈画像転写〉<math>23^\circ\text{C}</math>・50%RH (相対湿度) の環境下、複数の吸引孔を持つドラム (周長73.7cm) 上に、受像層面を上にした前記受像フィルムを巻き付け、吸引した。その上から、受像フィルムより紙、紙、共にやや大きい前記実施例及び比較例の熱転写フィルムを、受像層面とインク層面が接するように重ね合わせて密着させた。この状態でドラムを回転させながら、ドラム面へ波長808nmのレーザー光 (32ch) を照射し、ベタ、網点、線画を含む画像を、ドラム回転量400~800rpmの範囲で可変させて出力した。この時のレーザースポット径は<math>6\mu\text{m}</math>、レーザーパワーは<math>320\text{ mW/ch}</math>とした。</p> <p>【0139】画像を出力した後、熱転写フィルムを剥離し、画像転写された受像フィルムの画像面と印刷用紙 (特許アート: 三美製紙社製) とを重ね合わせ、下記条件に調整したラミネーターを用いてラミネートし、受像フィルムを剥離することにより画像を印刷用紙に再転写した。</p> <p>【0140】ラミロールのニップ圧<math>\sim 2\text{ kg/cm}</math>、ロール温度<math>\sim 130^\circ\text{C}</math></p>	
<p>ロール周速<math>\sim 20\text{ mm/sec}</math></p> <p>得られた画像転写物について、以下のように性能評価をした。結果を併せて表1に示す。</p> <p>【0141】〈画像汚れ・欠陥〉得られた画像転写物上に、インク層以外の転写物が附着している上限のドラム回転量を評価した。このドラム回転量が多いほど画像汚れ・欠陥が過剰であることを示す。</p> <p>【0142】〈感度〉得られた画像転写物のベタ濃度 (OD<math>\geq 1.4</math>) が安定して得られるドラム回転量の中で最も高回転 (低エネルギー) 側のものを感度とした。</p> <p>【0143】〈色差: <math>\Delta E</math>〉予め、実施例及び比較例の熱転写フィルムのインク層のみの色相1 (<math>L^*</math>, <math>a^*</math>, <math>b^*</math>) を測色機で測定しておく。次いで、各熱転写フィルムの画像転写物についても同様に色相2 (<math>L^*</math>, <math>a^*</math>, <math>b^*</math>) を測定し、両者の色差を<math>\Delta E</math>とする。<math>\Delta E</math>の値が小さいほど色変動が少なく、<math>\Delta E</math>が3より大きい場合はDPCPとしては不適当であることを示す。</p> <p>【0144】</p> <p>【表1】</p>	

63

64

熱転写 フィルム No.	光熱変換層			金属蒸着層		性能評価		
	膜厚 g/m <sup>2</sup>	光透過率 %	吸光度 /μm	金属	光透過率 %	汚れ・欠陥 rps	感度 rps	ΔE
1(本発明)	0.4	80	0.8	Al	50	470	850	1.0
2(本発明)	0.4	30	2.5	Al	50	470	870	1.0
3(本発明)	0.4	30	2.5	Cr	20	450	700	0.9
4(本発明)	0.4	30	2.5	Ni	15	450	700	0.7
5(比較)	0.6	18	1.2	—	—	500	620	1.5

【0146】実施例2  
以下のように熱転写フィルム6～9を作製した。

【0146】〈熱転写フィルム6〉実施例1と同じ支持体を用い、熱転写フィルム1と同様の光熱変換層を形成した後、この光熱変換層上に、露光波長(808nm)における光線透過率が60%であるアルミニウム蒸着層\* (マゼンタインク層塗布液2)

マゼンタ顔料分散物(プリリアントカーミン6Eの15部を、分散剤4.5部でMEK80.5部に分散したもの) 13.66部  
ステレン樹脂(ハイマーST-95:前出) 4.63部  
アクリル樹脂(ダイナールBE-102:前出) 0.40部  
ステレン-ブタジエンブロック共重合体(KRATON D-1101CU:前出) 0.24部  
例示化合物P-1 0.92部  
界面活性剤(メガファックF-178K:前出) 0.09部  
メチルエチルケトン 16.38部  
シクロヘキサノン 64.40部

〈熱転写フィルム7〉下記組成の光熱変換層塗布液5を用いた以外は熱転写フィルム6と同様に、熱転写フィルム7を作製した。この光熱変換層の露光波長(808nm)

(光熱変換層塗布液5)

ブチラール樹脂(デンカブチラール#6000-C:前出) 4.2部  
例示化合物(2)-3 0.38部  
硬化剤(スミジュールN3300:前出) 0.42部  
メチルエチルケトン 57.0部  
シクロヘキサノン 38.0部

〈熱転写フィルム8〉熱転写フィルム6の光熱変換層塗布液1を下記組成の光熱変換層塗布液6に変更した以外は同様に、光熱変換層を形成した。この層の露光波長(808nm)における光線透過率は50%であり、膜★

(光熱変換層塗布液6)

ポリイミド樹脂(リカコートSN-20:前出) 200.0部  
例示化合物(10)-4 4.0部  
界面活性剤(メガファックF-177:前出) 1.0部  
N-メチル-2-ピロリドン 2000.0部

〈熱転写フィルム9〉熱転写フィルム8のクロム蒸着層(光透過率35%)をニッケル蒸着層(光透過率40%)に変更した以外は、熱転写フィルム8と同様に、熱転写フィルム9を作製した。

【0147】熱転写フィルム6～9と実施例1の受像フ

＊を設けた。更に、この蒸着層上に、下記組成のマゼンタインク層塗布液3をワイヤーコーティングで塗布・乾燥し、乾燥後の付量が0.6g/m<sup>2</sup>のインク層を形成して熱転写フィルム6とした。このインク層の露光波長(808nm)における膜厚1μmあたりの吸光度は2.5であった。

★8nm)における光線透過率は50%であり、膜厚1μmあたりの吸光度は1.5であった。

★厚1μmあたりの吸光度は1.5であった。この光熱変換層上に、光線透過率が35%であるクロム蒸着層を設けた後、熱転写フィルム1と同様にインク層を形成して熱転写フィルム8とした。

フィルムを用い、実施例1と同様に画像転写を行い、同様の評価を行った。結果を表2に示す。

【0148】

【表2】

熱転写 フィルム No.	光熱変換層			金属蒸着層		色材層 吸光度 /μm	性能評価		
	膜厚 g/m <sup>2</sup>	光透過率 %	吸光度 /μm	金属	光透過率 %		汚れ・欠陥 rpm	経度 rpm	ΔE
6(本発明)	0.4	50	0.8	Al	50	2.5	450	550	1.5
7(本発明)	0.4	50	1.5	Al	50	2.5	450	700	1.5
8(本発明)	0.4	50	1.5	Cr	35	2.5	430	720	1.3
9(本発明)	0.4	50	1.5	Ni	40	2.5	420	720	1.2
5(比較)	0.5	18	1.2	—	—	—	500	620	1.5

## 【0149】実施例2

以下のように熱転写フィルム10～13を作製した。

【0150】〈熱転写フィルム10〉実施例1と同じ支持体上に、露光波長(808nm)における光線透過率が30%であるアルミニウム蒸着層を設けた。この蒸着\*

(光熱変換層塗布液7)

ブチラール樹脂(デノカブチラール#6000-C;前出)	4.09部
例示化合物(3、5)→5	0.5部
硬膜化剤(スミジュールN3300;前出)	0.41部
メチルエチルケトン	57.0部
シクロヘキサノン	38.0部

上記光熱変換層を塗布したものを55℃に調整した乾燥設備内で24時間保存した後、この光熱変換層上に前記マゼンタインク塗布液1をワイヤーバーコーティングで塗布・乾燥し、乾燥後の付量が0.6g/m<sup>2</sup>のインク層を形成して熱転写フィルム10とした。

【0151】〈熱転写フィルム11〉熱転写フィルム10

(光熱変換層塗布液2)

ブチラール樹脂(デノカブチラール#6000-C;前出)	3.64部
例示化合物P→8	1.0部
硬膜化剤(スミジュールN3300;前出)	0.36部
メチルエチルケトン	57.0部
シクロヘキサノン	38.0部

〈熱転写フィルム12〉熱転写フィルム10のアルミニウム蒸着層(光線透過率30%)をニッケル蒸着層(光線透過率30%)に変更し、光熱変換層塗布液7を下記組成の光熱変換層塗布液9に変更した以外は同様にし★

(光熱変換層塗布液9)

ポリイミド樹脂(リカコートSN-20;前出)	200.0部
例示化合物(11)→8	13.0部
界面活性剤(メガファックP-177;前出)	1.0部
N-メチル-2-ピロリドン	2000.0部

〈熱転写フィルム13〉熱転写フィルム11のクロム蒸着層(光線透過率70%)をニッケル蒸着層(光線透過率30%)に変更した以外は同様にして、熱転写フィルム13を作製した。

## 【0152】比較例2

以下のように熱転写フィルム14を作製した。

【0152】〈熱転写フィルム14〉厚さ75μmの透

(光熱変換層塗布液10)

ポリイミド樹脂(リカコートSN-20;前出)	200.0部
例示化合物(10)→1	10.0部

\*層上に、下記組成の光熱変換層塗布液7をワイヤーバー

コーティングで塗布・乾燥し、乾燥後の付量が0.2g/m<sup>2</sup>の光熱変換層を形成した。この層の露光波長(808nm)における光線透過率は40%であり、膜厚1μm当たりの吸光度は2であった。

20%のアルミニウム蒸着層(光線透過率30%)をクロム蒸着層(光線透過率70%)に変更し、光熱変換層塗布液7を下記組成の光熱変換層塗布液8に変更した以外は同様にして、熱転写フィルム11を作製した。光熱変換層の露光波長(808nm)における光線透過率は20%であり、膜厚1μm当たりの吸光度は4であった。

★で、熱転写フィルム12を作製した。光熱変換層の露光波長(808nm)における光線透過率は15%であり、膜厚1μm当たりの吸光度は4であった。

明PBTを支持体として、下記組成の光熱変換層塗布液10をワイヤーバーコーティングにて塗布・乾燥し、乾燥後の付量が0.3g/m<sup>2</sup>の光熱変換層を形成した。この層の露光波長(808nm)における光線透過率は10%であり、膜厚1μm当たりの吸光度は2.3であった。

界面活性剤（メガファックD-177：前出）  
N-メチル-2-ピロリドン

1.0部  
2000.0部

この光熱変換層の上に、前記のマゼンタインク塗布液1をワイヤーバーにより塗布・乾燥して、乾燥後の厚みが $0.6 \text{ g/m}^2$ のインク層を形成し、熱転写フィルム14とした。

\*【0154】実施例1と同じ受像フィルムを用いて画像転写を行い、同様の評価を行った。結果を表3に示す。

【0155】

\*【表3】

熱転写 フィルム No.	金属蒸着層			光熱変換層			性能評価		
	金属	光透過率 %	膜厚 $\text{g/m}^2$	光透過率 %	吸光度 $/\mu\text{m}$	吸光度 $/\mu\text{m}$	汚れ・欠陥 rpm	感度 rpm	$\Delta E$
10(本発明)	Al	30	0.2	40	2	400	680	1.5	
11(本発明)	Cr	70	0.2	20	4	400	700	1.7	
12(本発明)	Ni	90	0.2	15	4	410	720	1.9	
13(本発明)	Ni	90	0.2	20	4	400	720	1.7	
14(比較)	—	—	0.3	10	3.3	420	650	4.0	

【0156】実施例4

以下のように熱転写フィルム15~18を作製した。

【0157】〈熱転写フィルム15〉実施例1と同じ支持体上に、露光波長（808nm）における光線透過率が60%であるアルミニウム蒸着層を設けた。この蒸着層上に前記光熱変換層塗布液7をワイヤーバーコーティングで塗布・乾燥し、乾燥後の付量が $0.1 \text{ g/m}^2$ の光熱変換層を形成した。この層の露光波長（808nm）における光線透過率は80%であり、膜厚 $1 \mu\text{m}$ 当たりの吸光度は2であった。

【0158】光熱変換層を塗布したものを55℃に調整した乾燥設備内で24時間保存した後、この光熱変換層上に前記マゼンタインク塗布液2をワイヤーバーコーティングで塗布・乾燥し、乾燥後の付量が $0.6 \text{ g/m}^2$ のインク層を形成した。このインク層の露光波長（808nm）における膜厚 $1 \mu\text{m}$ 当たりの吸光度は2.5であった。

【0159】〈熱転写フィルム16〉熱転写フィルム15のアルミニウム蒸着層（光線透過率60%）をクロム蒸着層（光線透過率75%）に変更し、光熱変換層塗布液

7を光熱変換層塗布液8に変更した以外は同様にして、熱転写フィルム16を作製した。光熱変換層の露光波長（808nm）における光線透過率は40%であり、膜厚 $1 \mu\text{m}$ 当たりの吸光度は4であった。

【0160】〈熱転写フィルム17〉熱転写フィルム15のアルミニウム蒸着層（光線透過率60%）をニッケル蒸着層（光線透過率60%）に変更し、光熱変換層塗布液7を光熱変換層塗布液9に変更した以外は同様にして、熱転写フィルム17を作製した。光熱変換層の層の露光波長（808nm）における光線透過率は30%であり、膜厚 $1 \mu\text{m}$ 当たりの吸光度は4であった。

【0161】〈熱転写フィルム18〉熱転写フィルム16のクロム蒸着層（光線透過率75%）をニッケル蒸着層（光線透過率60%）に変更した以外は同様にして、熱転写フィルム18を作製した。

【0162】実施例1と同じ受像フィルムを用い、同様の評価を行った。

【0163】

【表4】

熱転写 フィルム No.	金属蒸着層			光熱変換層			色材層			性能評価	
	金属	光透過率 %	膜厚 $\text{g/m}^2$	光透過率 %	吸光度 $/\mu\text{m}$	吸光度 $/\mu\text{m}$	吸光度 $/\mu\text{m}$	吸光度 $/\mu\text{m}$	汚れ・欠陥 rpm	感度 rpm	$\Delta E$
15(本発明)	Al	60	0.1	80	2	2.5	420	700	2.0		
16(本発明)	Cr	75	0.1	40	4	2.5	420	720	2.3		
17(本発明)	Ni	60	0.1	30	4	2.5	420	750	2.5		
18(本発明)	Ni	60	0.1	40	4	2.5	420	750	2.3		
14(比較)	—	—	0.3	10	3.3	—	420	650	4.0		

【0164】

【発明の効果】本発明により、光熱変換層の破壊による

画像欠陥、画像汚れ、色相のずれ等が無く、高感度で印刷物の色に忠実なカラーブープを作成できる。



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F 1

フロント(参考)

// C 0 9 B 23/00

B 4 1 M 5/26

F

B

Q

H

J

57/00

B 4 1 J 3/20

1 0 9 A

(72) 発明者 前橋 達一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社  
社内

F クラーム(参考) 2C065 AF02 CA03 CA08

2H111 AA04 AA26 AA35 AB05 BA03

BA07 BA08 BA12 BA32 BA55

BA61 BA71 BA28

4H056 CA02 CA04 CA05 CB01 CC08

CU05 CE03 DD03 DD04 DD07

DD11 DD12 DD16 DD19 DD23

DD30 EA04 EA09 EA14 EA15

EA16 FA03

4J039 AB06 AB07 AB09 AB12 AD01

AD03 BA03 BA04 BA13 BA31

BA35 BB01 BC07 BC19 BC20

BC33 BC36 BE01 BE03 BE04

BE07 BE08 CA09 EA15 EA16

EA17 GA05